

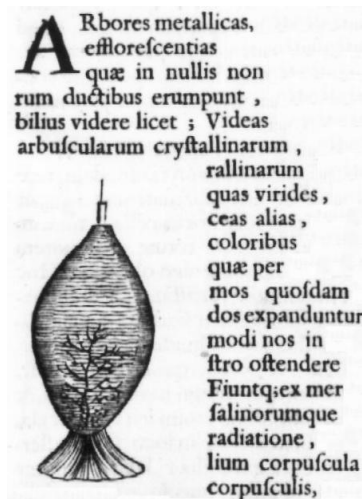
Thèse présentée pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Discipline : Physique des Solides

par

Marc-Olivier BERNARD

Croissance électrochimique : un modèle de gaz sur réseau en champ moyen



Athanase Kircher Mundus Subterraneus, vers 1660.

suivi de

Croissance laplacienne d'aiguilles parallèles

Jury :

Christian AMATORE	(président)
Jean-Pierre BADIALI	(rapporteur)
Jean-Noël CHAZALVIEL	(examineur)
Jean-François GOUYET	(directeur de thèse)
Maylise NASTAR	(examineur)
Pierre TURQ	(rapporteur)

Soutenue le vendredi 23 novembre 2001

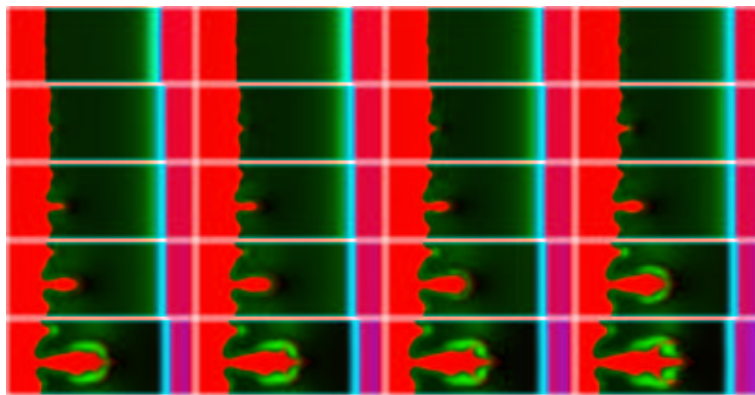
Thèse présentée pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Discipline : Physique des Solides

par

Marc-Olivier BERNARD

Croissance électrochimique : un modèle de gaz sur réseau en champ moyen



suivi de

Croissance laplacienne d'aiguilles parallèles

Jury :

Christian AMATORE	(président)
Jean-Pierre BADIALI	(rapporteur)
Jean-Noël CHAZALVIEL	(examineur)
Jean-François GOUYET	(directeur de thèse)
Maylise NASTAR	(examineur)
Pierre TURQ	(rapporteur)

Soutenue le vendredi 23 novembre 2001

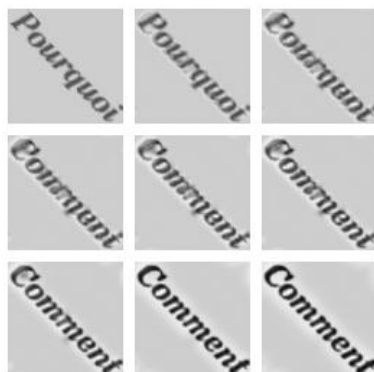
Table des matières

I Croissance électrochimique : un modèle de gaz sur réseau	1
1 Introduction	3
2 Le modèle EMFKE	11
2.1 Electrochimie : rappels préliminaires	11
2.2 Introduction au modèle EMFKE	16
2.3 Equation maîtresse	18
2.3.1 Hypothèse de champ moyen	19
2.3.2 Cas des électrons	20
2.3.3 Conséquences du champ moyen	21
2.4 Système des équations	23
2.4.1 Equations cinétiques pour les espèces non-électroniques .	23
2.4.2 Problème de Poisson	25
2.4.3 Equation cinétique pour l'espèce électronique	27
2.4.4 Préfacteurs géométriques	27
2.4.5 Géométrie et conditions aux limites	28
3 Eléments du modèle	33
3.1 Introduction	33
3.2 Equations cinétiques pour une espèce chargée	33
3.2.1 Factorisations du courant en présence d'un champ exté- rieur	34
3.2.2 Conséquences	39
3.3 Problème de Poisson	41
3.3.1 Introduction	41
3.3.2 Problème de Poisson et champ moyen	43

3.3.3	Calcul de la barrière électrique	46
3.3.4	Permittivité	47
3.4	Electrons	47
3.4.1	Potentiel électrochimique hors-équilibre	48
3.4.2	Cinétique	51
3.4.3	Discussion du modèle	53
3.5	Transfert électronique	61
3.5.1	Equation microscopique du transfert électronique	61
3.5.2	Equation de Butler-Volmer	64
3.5.3	Retour sur notre modèle du transfert électronique	68
3.5.4	Equation de Nernst	70
3.6	Fonctions thermodynamiques	71
3.6.1	Introduction (rappels)	71
3.6.2	Système fermé : énergie libre électrochimique	74
3.6.3	Système ouvert : grand potentiel	76
3.6.4	Energie libre des électrons	78
4	Etudes numériques	85
4.1	Préparation d'un système électrochimique	85
4.1.1	Ordres de grandeurs	85
4.1.2	Equilibre initial	90
4.2	Etude de l'interface métal-solution	102
4.2.1	Electrode idéalement polarisable	103
4.2.2	Electrode réversible	111
4.3	Croissances	121
4.3.1	Modèle de Chazalviel	121
4.3.2	Croissances arborescentes : systèmes bidimensionnels	137
5	Conclusions	145
6	Appendices	151
6.1	A. Electrostatique et champ moyen	151
6.1.1	Introduction	151
6.1.2	Système métal-solvant : décomposition	151
6.1.3	Système avec électrolyte	153
6.1.4	Problème de Poisson	154
6.1.5	Résolution numérique	155

6.2	B. Taux de transition	156
6.3	C. Résolution d'un problème de Poisson avec contour irrégulier .	158
6.3.1	Cas des interfaces infiniment minces	158
6.3.2	Cas de l'interface épaisse	162
6.4	D. Formulation matricielle du modèle	163
6.4.1	Introduction	163
6.4.2	Remarques sur la programmation	165
6.4.3	Modèle ABv	166
6.4.4	Généralisation	166
6.4.5	Ecriture des conditions aux limites	167
6.5	E. Algorithme	168
6.5.1	Méthodes	168
6.5.2	Architecture	171
6.5.3	Paramètres des expériences présentées	173
II	Croissance laplacienne d'aiguilles parallèles	183
7	Introduction	185
8	Equations du modèle	191
8.1	Equations initiales	191
8.1.1	Première transformation conforme	191
8.1.2	Seconde transformation conforme	192
8.2	Ecriture matricielle du modèle	193
8.3	Croissance probabiliste	194
8.4	Itérations du modèle	195
8.4.1	Invariants	197
9	Croissance de 2 aiguilles	201
9.1	Calcul des probabilités individuelles	201
9.1.1	Equations définissant $c_0(\tilde{\ell}_1)$ et $c_1(\tilde{\ell}_1)$	204
9.2	Équation de Fokker-Planck discrète	205
9.3	Equation de Fokker-Planck continue	208
9.3.1	Fluctuations temporelles	209

10 Croissance de n aiguilles	213
10.1 Introduction	213
10.2 Equations dans l'espace de Fourier	214
10.2.1 Définition de la <i>Transformée de Fourier discrète</i> (TFD)	214
10.2.2 Réduction de la dimension de l'espace	214
10.2.3 Conditions initiales	216
10.3 Equation de Fokker-Planck	217
10.3.1 Evolution des probabilités individuelles	218
10.3.2 Linéarisation des probabilités	219
10.4 Equation de Fokker-Planck du peigne linéarisé	219
10.4.1 Dans l'espace direct	219
10.4.2 Dans l'espace réciproque	220
10.4.3 Discussion préliminaire de l'équation de Fokker-Planck	221
10.4.4 Corrélation entre les modes et fluctuations d'un mode q , dans le régime initial	222
10.4.5 Distribution des aiguilles	223
11 Conclusions	229
12 Articles	233



Plus loin, on explique pourquoi et comment des particules en concentration "*Pourquoi*" se déplacent dans le champ "*Comment*"

Remerciements chronologiques

Le camarade Lecrayon a d'un trait de plume signé l'oukase : la théorie construite par le Bureau scientifique pour le peuple ne saurait être remise en cause par des faits expérimentaux ; les dissidents à la théorie du peuple doivent être pourchassés jusqu'au dernier.

Je remercie mes deux compagnons d'infortune, Jean-Maïk Soudan et Jean Tanguy de m'avoir soutenu pour retrouver ma liberté. Je remercie le passeur Benoît Hébert de m'avoir conduit sur le chemin du Laboratoire de Physique de la matière condensée jusqu'au bureau de Jean-François Gouyet.

Je remercie chaleureusement Jean-François Gouyet de m'avoir accueilli et proposé deux sujets de recherche originaux et à l'issue incertaine : sa compétence, sa créativité et ses qualités humaines en font un scientifique et un homme avec lequel il est une *rare chance* de travailler.

Cette présente tribune me donne l'opportunité d'affirmer que Vincent Fleury présente une activité intellectuelle dense et complexe ; je vois ce grand cru de la science, déjà impressionnant dans sa jeunesse, par sa franchise et son élégance très margaliennne, évoluer favorablement dans les années à venir. Mais les sommeliers du CNRS sont-ils à la hauteur ?

Je remercie mon grand frère Christophe, d'avoir répondu à mes questions incessantes en informatique et en mathématique ; un heureux hasard a voulu qu'il soit également en thèse à quelques dizaines de mètres seulement.

Mon compatriote Mathis Plapp m'a dès les premiers instants donné des conseils judicieux dans le domaine scientifique, mais également pratique. Son expérience, sa rigueur extrême, sa culture scientifique et sa compétence technique m'ont guidé pendant toutes ces années.

Dans l'établissement d'enseignement scientifique lyonnais que j'ai fréquenté entre 1992 et 1996, si je devais comprendre la richesse qu'apporte la fréquentation d'étudiantes et d'étudiants étrangers, je partais avec une interrogation : qui est donc ce chercheur qui porte le masque de John Malkovich ? L'ayant croisé des centaines de fois, j'aurais simplement pu lui demander...

A l'École polytechnique, j'ai à nouveau apprécié cette chance, de nouer cette complicité avec des étudiants venant de tous les continents : Maddalena Felici,

Samira Fellah, Marcus Dejmek, Kiran Kolwankar, Wesley Andrés Watters. En prime, il m'a été donné de découvrir qui se cachait derrière John Malkovich : je ne pouvais plus l'éviter, Max Kolb était dans mon bureau.

Je remercie également les thésardes et thésards hexagonaux – cette mêlée joyeuse et turbulente, en particulier Maxime Rattier, Nathalie Landraud, Karim Snoussi, Sophie Godefroy, Ségolène Olivier, Karim Snoussi, Aurélien Ledieu et Jean-François Cornuel.

J'ai apprécié l'ambiance un peu café-théâtre du laboratoire, et remercie ceux – qu'ils m'en excusent d'avance, qui font vibrer les planches de cette scène : Anne-Marie Hernecq, Yves Lassailly, Dominique Petit, Claudine Hermann, Bernard Sapoval, Maurice Guéron et Claude Weisbuch.

Laure-Amélie Couturié, Vincent Fleury, Jean-Noël Chazalviel, François Ozanam, Marcel Filoche et Michel Rosso m'ont chacun apporté une aide scientifique, qu'ils en soient vivement remerciés. Ils participent à ce monde scientifique avide d'idées, qui émerge silencieusement dans notre société de bavards.

Ces remerciements étant *chronologiques*, c'est le moment de de remercier vivement les membres du Jury pour leur participation à cette après-midi studieuse puis dégustative, et en particulier Pierre Turq¹ et Jean-Pierre Badiali d'avoir accepté le rôle de rapporteur.

J'ai apprécié le débat vif et contradictoire qui s'en est suivi, notamment l'autorité et la vigueur avec laquelle Maylise Nastar a su défendre cette partie de la physique statistique, et l'humour avec lequel Christian Amatore et Jean-Noël Chazalviel ont abordé un instant aussi sérieux.

¹qui a suivi l'optimiste Mob depuis sa tour de contrôle du DEA, se demandant à chacun de mes changements de cap, quelle nouveau vent folie m'emportait...

Croissance électrochimique : un modèle de gaz sur réseaux

Résumé

Le premier sujet d'étude de cette thèse est l'application des méthodes de dynamique de gaz sur réseau en champ moyen à l'électrochimie, en particulier à l'électrodéposition (croissance d'une électrode par réduction d'un cation sur l'interface), thème de recherche expérimental et théorique développé au laboratoire par J.-N. Chazalviel, M. Rosso et V. Fleury [1] depuis le début des années 90.

Le présent modèle, issu de la physique statistique, utilise des équations cinétiques microscopiques en champ moyen [2]. Il a déjà été appliqué à différents systèmes physiques : une espèce à interaction répulsive (superconducteurs ioniques, intercalation [3]), une espèce à interaction attractive (croissance dendritique) et deux espèces en interaction globalement attractive (décomposition spinodale), ces deux derniers systèmes ayant fait l'objet de la thèse de Mathis Plapp [4].

Les systèmes électrochimiques que nous étudions comportent *cinq espèces* : métal, électrolyte binaire, solvant et espèce électronique. En établissant, à partir de considérations microscopiques, des équations cinétiques électrochimiques de champ moyen, nous cherchons à modéliser la croissance de structures arborescentes sur la cathode, en incluant les effets d'anisotropie cristalline et les différents paramètres tels que mobilité, potentiel appliqué et taux de transfert électronique. Les nouvelles difficultés de cette étude sont :

1. d'écrire les équations cinétiques pour une espèce chargée, donc sensible à un champ électrostatique,
2. de calculer le potentiel électrostatique en tout point de la solution, par résolution de l'équation de Poisson. Ce problème électrostatique est non seulement à contour irrégulier, mais de surcroît avec une interface diffuse (cf. point suivant). Pour écrire l'équation de Poisson d'un tel système, il est nécessaire de donner une signification physique précise à la notion d'interface continue (dans le cas électrochimique),
3. de considérer une interface métal/électrolyte diffuse (la concentration métallique de la cathode passe continuellement de 1 à 0) avec un transfert électronique à cette interface. L'interface étant épaisse, les phénomènes

interfaciaux ont lieu dans un domaine d'interface qui n'est plus une ligne, mais une bande. On doit donc transposer l'écriture des phénomènes interfaciaux pour une interface abrupte à une interface épaisse.

Pour les difficultés précédemment exposées, il y a parfois plusieurs conceptions possibles, et seul le comportement du système lors d'une étude numérique comparée à l'expérience permet, à notre avis, de savoir laquelle est la plus intéressante.

En partant d'une situation d'équilibre thermodynamique du système, nous commençons par étudier des systèmes unidimensionnels simplifiés (capacité d'une interface idéalement polarisable, équilibre d'un métal plongé dans une solution, croissance électrochimique dans les conditions du modèle continu de Chazalviel [5]) pour valider le modèle numériquement, puis montrons la possibilité d'obtenir des croissances arborescentes bidimensionnelles, telles que celles obtenues expérimentalement au laboratoire par M. Rosso et V. Fleury [6].

Mots-clés

Croissance dendritique, transfert électronique, gaz sur réseaux, champ moyen

Notations

Le système électrochimique étudié est bidimensionnel de taille $N_x \times N_y$ constitué d'un cation métallique M^+ , de sa forme réduite M^0 et d'un anion A^- *a priori* non électroactif, dont le rôle est d'assurer l'électroneutralité de la solution, d'un solvant neutre S et de lacunes v (vacancies).

Les phénomènes introduits à l'échelle microscopique dans le modèle sont les suivants : interaction interparticulaire, diffusion-migration par saut activé dans un champ électrostatique et transfert électronique entre M^0 et M^+ .

1. Indices/exposants :

- exposant $+$, 0 , $-$, s ou v pour respectivement le cation métallique M^+ , sa forme réduite M^0 , l'anion A^- , le solvant S et une lacune ;
- indice \mathcal{C}/\mathcal{A} pour cathode/anode et \mathcal{S} pour solvant, utilisé pour désigner les valeurs uniformes, en dehors des zones interfaciales. Ainsi, par exemple la différence de potentiel appliquée entre les électrodes est $V_{\mathcal{C}} - V_{\mathcal{A}}$ et la concentration en cations dans la solution est $p_{\mathcal{S}}^+$;

- un indice de position (site), qui sera un vecteur noté \mathbf{k} .

2. Paramètres :

- interaction physique à courte portée entre $(\alpha, \beta) \in \{s, 0, +, -, v\} \times \{s, 0, v\}$ notée $\varepsilon^{\alpha\beta}$ (Van der Waals, ion-dipôle, métal-métal) ; les interactions ion-ion sont incorporées dans le potentiel électrostatique. Par convention, pour une énergie attractive $\varepsilon^{\alpha\beta} > 0^2$;
- température $kT = 1/\beta$;
- unité de charge positive e , permittivité du solvant ϵ , énergie de Fermi E_F et densité d'état $\mathcal{D}(E_F)$ au niveau de Fermi ;
- préfacteur constant dans la fréquence de saut de l'espèce $\alpha \in \{s, 0, +, -, e\}$: ω_α ;
- fréquence de transfert électronique ω^* ;
- pas du réseau a , nombre de voisins z ; *on considère qu'il est unitaire ce qui nous autorise à l'omettre dans certaines relations* ;
- volume v : égal nombre de sites $N_x \times N_y \times a^2$, notation à ne pas confondre avec le potentiel électrostatique (pour lequel on emploie la majuscule).

3. Notations mathématiques :

- les vecteurs sont notés en gras : \mathbf{a} est le vecteur qui joint deux sites voisins ;
- $\sum_{\mathbf{a}}$ désigne la somme sur les plus proches voisins ;
- $\mathcal{D}_{\mathbf{a}}$ est l'opérateur de différentiation discrète : $\mathcal{D}_{\mathbf{a}}f_{\mathbf{k}} = f_{\mathbf{k}+\mathbf{a}} - f_{\mathbf{k}}$;
- $\Delta_{\mathbf{a}}$ est le Laplacien discret : $\Delta_{\mathbf{a}} = \sum_{\mathbf{a}} \mathcal{D}_{\mathbf{a}}$;
- note shc la fonction : $x \rightarrow (\exp(x) - \exp(-x))/x$.

On s'autorise à omettre les exposants ou indices lorsqu'ils n'interviennent pas dans le calcul.

4. Champs fondamentaux (définis en tout site \mathbf{k}) :

- $n_{\mathbf{k}}^\alpha$ nombre d'occupation de l'espèce α : pour $\alpha \in \{s, 0, +, -\}$, $n_{\mathbf{k}}^\alpha \in \{0, 1\}$ et $n_{\mathbf{k}}^e$ est un entier relatif (c'est un nombre d'occupation d'excès en électrons libres dans un métal) ;
- $p_{\mathbf{k}}^\alpha$ concentration de l'espèce α (issue de $n_{\mathbf{k}}^\alpha$ par application de l'hypothèse de champ moyen) ;
- $V_{\mathbf{k}}$ potentiel électrostatique créé par les autres charges du système autres que la charge en \mathbf{k} ;

²Donc l'Hamiltonien s'écrit avec un signe moins en facteur

- $\mathcal{V}_{\mathbf{k}}$ est le potentiel électrostatique créé en \mathbf{k} par toutes les charges du système y compris celle en \mathbf{k} .
- 5. Autres champs définis en chaque site \mathbf{k} et grandeurs définies sur des liens $\{\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{a}\}$:
 - $\mu_{\mathbf{k}}^{\alpha}$ potentiel électrochimique de l'espèce α ;
 - $M_{\mathbf{k}\mathbf{k}+\mathbf{a}}^{\alpha}$ mobilité de l'espèce α sur le lien $\{\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{a}\}$;
 - $E_{\mathbf{k}}^{\alpha}$: énergie d'interaction d'une particule de l'espèce α en \mathbf{k} avec son entourage ;
 - N^{α} : nombre total de particules de l'espèce α dans le système ;
 - $\Phi_{\mathbf{k}}$: potentiel d'électrode.

Les grandeurs physiques modifiées par la présence d'un champ électrique dites grandeurs électrochimiques, seront surmontées d'un tilde :

 - $\tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^{\alpha}$ potentiel électrochimique de l'espèce α ;
 - mobilité électrochimique $\tilde{M}_{\mathbf{k}\mathbf{k}+\mathbf{a}}^{\alpha}$ de l'espèce α sur le lien $\{\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{a}\}$.
- 6. grandeurs thermodynamiques d'ensemble :
 - F, \tilde{F} : énergie libre et énergie libre électrochimique ;
 - Ω : grand potentiel.
- 7. Choix général : on pose $a = 1$ ce qui fixe l'unité de distance, cette grandeur généralement omise dans les expressions théoriques. Donc, pour toute vérification des dimensions, il faut réintégrer les a manquants.

Bibliographie

1. V. Fleury, *Croissance par voie électrochimique d'agrégats métalliques ramifiés*, thèse de l'Ecole polytechnique, 13 décembre 1991.
2. J.-F. Gouyet, *Europhys. Lett.* 21 [3], pp. 335-341 (1993).
3. R. Nassif, Y. Boughaleb, A. Hekkouri, J.-F. Gouyet and M. Kolb, *Eur. Phys. J. B*, 1 453-464 (1998).
4. Mathis Plapp, *Etude de la dynamique microscopique de quelques modèles de gaz sur réseau en approximation de champ moyen : dynamique d'interface, croissante dendritique et décomposition spinodale*, thèse de l'université de Paris-sud, 10 septembre 1997.
5. J.-N. Chazalviel, *Phys. Rev. A*, 42 7355 (1990).

6. V. Fleury, M. Rosso, J.-N. Chazalviel and B. Sapoval, *Phys. Rev. A*, 44, 6693 (1991).

Croissance laplacienne d'aiguilles parallèles

Résumé

Le deuxième sujet, lié au premier, est une approche analytique de la DLA (diffusion limitée par l'aggrégation) dans un modèle plus limité de croissance d'aiguilles. De telles croissances d'aiguilles ont été observées en électrodéposition dans notre laboratoire par V. Fleury. Nous utilisons la méthode classique de transformation conforme proposée par Schraiman et Bensimon en 1984 [1], pour une croissance *continue* d'aiguilles. Le point nouveau ici est de modifier le modèle, en supposant que la croissance est *discrète* et *probabiliste* : qu'à chaque itération, une particule de taille finie a une certaine probabilité de se fixer sur chacune des aiguilles. Ces hypothèses de croissance discrète et probabiliste sont d'une part plus près de la réalité physique de la DLA (particules de taille finie) et rendent possible une étude de la compétition des aiguilles. Ceci permet d'obtenir une équation discrète de Fokker-Planck sur la probabilité de trouver au temps t une distribution donnée des longueurs d'aiguilles.

Nous considérons ici deux cas spécifiques : (i) le cas simplifié de deux aiguilles pour lequel nous trouvons l'équation exacte de Fokker-Planck et ses solutions, quelles que soient la distance et la différence de longueur des aiguilles [2], et (ii) le cas de n aiguilles équidistantes dans l'approximation linéaire. L'équation de Fokker-Planck correspondante présente une instabilité laplacienne qui favorise un doublement de période. En estimant alors ce temps d'écrantage, et en supposant un scénario de croissance hiérarchique, avec doublements de période successifs, on retrouve analytiquement la distribution d'aiguilles en fonction de la hauteur [3], prévue numériquement par des études antérieures [4]

Mots-clés

DLA, tranformation conforme, loi d'échelle, Fokker-Planck

Notations

1. Description de l'état du système :
 - n : nombre d'aiguilles ;

- δL : taille de la particule qui s'attache à l'extrémité de l'une des aiguilles à chaque pas de temps ;
- δt : pas de temps ;
- $\vec{L} = (\ell_i)_{0 \leq i \leq n-1}$: un état du système défini par le vecteur des n longueurs des aiguilles, $(\tilde{\ell}_i)_{0 \leq i \leq n-1}$ la description de cet état dans l'espace de Fourier ;
- $\delta \vec{L}$: variation de longueur des aiguilles en une itération ;
- $(\alpha_i)_{0 \leq i \leq n-1}$: $\pi \alpha_i$ est la distance entre deux aiguilles successives $\{i-1, i\}$, la somme de toutes les distances étant 2π ;
- $(\theta_j)_{0 \leq j \leq n-1}$ angles paramétrant les longueurs des aiguilles ;
- $(\phi_j)_{0 \leq j \leq n-1}$ angles paramétrant les extrémités des aiguilles ;
- $p_i(\vec{L})$: probabilité individuelle de croissance de l'aiguille i lorsque le système est dans l'état \vec{L} . La somme des probabilités individuelles est 1 ;
- $P(\vec{L}, t)$: probabilité d'avoir au temps t un système dans l'état \vec{L} .

2. Conventions d'écriture :

- matrice en gras : \mathbf{C} ;
- vecteur surmonté d'une flèche : $\vec{\alpha}$;
- produit matriciel : $\mathbf{C} \cdot \vec{\alpha}$;
- les grandeurs plongées dans l'espace de Fourier sont surmontées d'un tilde : $\tilde{\mathbf{C}}$;
- les grandeurs projetées dans l'espace de dimension $n-1$ sont notées avec un indice r (réduit) : \mathbf{C}_r ;
- \mathbf{C}^t est la transposée de \mathbf{C} .

Bibliographie

1. B. Schraiman and D. Bensimon, *Phys. Rev. A* **30**, 2840 (1984).
2. J.-F. Gouyet, and M.-O. Bernard, in *Paradigm of Complexity*, M.M. Novak (ed.), World Scientific, Singapore 2000, p. 215.
3. M.-O. Bernard, J. Garnier and J.-F. Gouyet, Laplacian Growth of Parallel Needles : A Fokker-Planck equation approach, *Phys. Rev. E*, in press (2001).

4. J. Krug, K. Kassner, P. Meakin, and F. Family, *Europhys. Lett.* **27**, 527 (1993).

Liste des articles acceptés ou publiés

1. M.-O. Bernard, M. Plapp, J.-F. Gouyet, A lattice gas model of electrochemical cells : mean-field kinetic approach, accepté à Fractal 2002.
2. M.-O. Bernard, J.-F. Gouyet, M. Plapp, A lattice gas model of electrochemical cells, accepté à Physica A.
3. M.-O. Bernard, J. Garnier, J.-F. Gouyet, Laplacien growth of parallel needles : A Fokker-Planck equation approach, Phys. Rev. E, Vol 64 (2001).
4. J.-F. Gouyet, M.-O. Bernard, Laplacien growth of parallel needles : their Mullins-Sekerka instability, Paradigm of Complexity, M. Novak Ed., World Scientific (2000) pp215-227.

Les trois premiers articles sont reproduits à la fin cette thèse.

Avertissement

L'ensemble des données numériques relatives à cette thèse est disponible sur internet, aux URL suivantes :

1. [http ://pmc.polytechnique.fr/jfg/](http://pmc.polytechnique.fr/jfg/), page personnelle de Jean-François Gouyet ;
2. [http ://www.google.fr](http://www.google.fr), taper “*marc olivier bernard*” (avec les guillemets) et cliquer *rechercher*.

xx

Première partie

Croissance électrochimique : un modèle de gaz sur réseau

Chapitre 1

Introduction

Les phénomènes électrochimiques sont omniprésents dans la nature, dans les réactions biochimiques comme celle intervenant dans le stress oxydatif, et détectée par ultramicroélectrode, mais également dans les activités industrielles, des procédés de métallisation pour fabriquer des miroirs au stockage d'énergie électrique avec les batteries. Dans ces derniers systèmes électrochimiques, on peut, dans certains cas, voir croître des arborescences métalliques par réaction électrochimique (électrodéposition). Ces dernières, menaçant par exemple de relier les deux électrodes d'une batterie, sont alors considérées comme un fléau.

Vers 1660, un jésuite nommé Athanase Kircher[1] décrit pour la première fois, dans un livre intitulé *Mundus Subterraneus*, une expérience déjà connue à l'époque, de croissance de dendrites électrochimiques obtenues avec une goutte de mercure et une solution d'argent, appelées *arbres de Diane*.

Ces arbres métallurgiques ou électrochimiques, longtemps considérés comme des curiosités de savants ou des limitations industrielles, suscitent depuis une vingtaine d'années un grand intérêt, s'inscrivant à la croisée de nouveaux thèmes de recherche tels que la physique du désordre, les phénomènes hors d'équilibre et les objets fractals. Un exemple emblématique de ce mouvement est le modèle de l'agrégation limitée par la diffusion (DLA) [2] : nous reportons le lecteur à la seconde partie de cette thèse, portant sur ce sujet.

La croissance électrochimique peut, sous certaines conditions expérimentales, conduire à la formation d'arbres branchés, comme dans la DLA. La figure 1.1 montre un exemple d'une telle structure fractale. Mais alors que la DLA et ses divers modèles dérivés [3] produisent des structures ressemblant



FIG. 1.1 – croissance arborescente d’une cathode de cuivre, plongée dans une solution de sulfate de cuivre (avec la permission de V. Fleury). On voit une partie de la cellule quasi-bidimensionnelle, de taille $3 \times 2 \text{ mm}^2$. Les phénomènes impliqués dans cette expérience sont détaillés à la figure 1.2

aux images expérimentales, ils ne tiennent pas compte de phénomènes dont l’importance est connue, tels que les effets électriques (double couche, électrocapillarité, électroconvection), de surface (diffusion de surface, nature de la cinétique du transfert électronique), ainsi que l’influence des interactions interparticulaires (effets d’anisotropie cristalline, adsorption).

Notre objectif est de construire un modèle microscopique de type gaz sur réseau en champ moyen, issu de la physique statistique, permettant de simuler qualitativement en deux dimensions (ou plus), des croissances électrochimiques arborescentes, comme celles observées expérimentalement dans [4], [5], [6] et [7].

Le formalisme utilisé est celui des équations cinétiques de champ moyen (noté MFKE pour mean-field kinetic equations, voir [8], [9] et [10]), déjà utilisé pour étudier de nombreux phénomènes de transport et de croissance dans les métaux, en particulier la croissance dendritique [11], la décomposition spinodale [12], mais que nous devons étendre au cas électrochimique (alors noté EMFKE pour *electrochemical* mean-field kinetic equation). D’autres formalismes existent [13], mais nous avons décidé de poursuivre sur la voie des

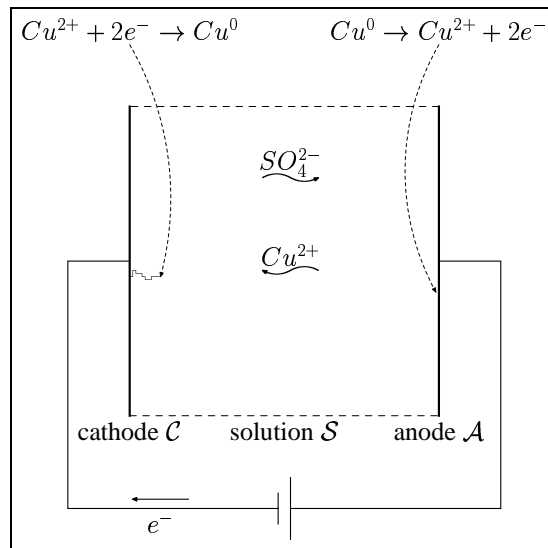


FIG. 1.2 – schéma des phénomènes en présence dans l'expérience présentée à la figure 1.1 : un générateur force le passage de courant (e^-) dans la cellule. En conséquence, on observe à la cathode (\mathcal{C}), une réduction des cations Cu^{2+} en Cu^0 , d'où croissance de cette électrode, et à l'anode (\mathcal{A}) la réaction électrochimique inverse, d'où la dissolution de l'anode. Associé à ces deux réactions électrochimiques, on observe au sein de la solution (\mathcal{S}) un transport des ions Cu^{2+} et SO_4^{2-} (ce dernier est supposé non électroactif). Sous certaines conditions, la croissance de la cathode peut être arborescente.

travaux précédents. La présence de particules chargées implique de résoudre, en plus des équations cinétiques pour le transport des espèces, une équation de Poisson pour obtenir le potentiel électrique local. Les potentiels chimiques présents dans les MFKE sont maintenant remplacés par des potentiels électrochimiques. Il est alors possible de relier un modèle microscopique de gaz sur réseaux avec des équations macroscopiques phénoménologiques [14, 15].

Pour établir le modèle complet, on discutera les points délicats suivants :

1. comment écrire une MFKE dans le cas où les particules sont plongées dans un potentiel électrique ;
2. comment résoudre le problème de Poisson, pour un système avec une frontière irrégulière, et de plus une interface continue ;
3. faut-il introduire une espèce électronique et comment la modéliser ?
4. comment décrire le transfert électronique ?

Enfin, il n'existe pas, à notre connaissance, d'étude théorique complète¹ d'une cellule électrochimique avec un modèle microscopique, on peut néanmoins citer (i) l'approche intéressante de Marshall et Mocskos [17], qui est une croissance DLA en présence d'un électrolyte, traité macroscopiquement en tenant compte de l'électroconvection, dont la présence dans ces systèmes à été découverte par V. Fleury [18]-[19] (ii) le modèle macroscopique de champ moyen, proposé récemment par Argoul *et al.* [20]. Ce dernier modèle considère trois champs : concentration électrolytique, concentration de dépôt métallique et potentiel électrique –, et des équations de transport réduites à un terme de diffusion (pour l'électrolyte seulement) et un terme de transfert : les croissances obtenues sont à faible concentration (de l'ordre de la concentration électrolytique). Ce résultat est une moyenne à l'échelle macroscopique d'une croissance compacte à l'échelle mésoscopique. En revanche, dans notre modèle *microscopique*, un tel résultat ne serait pas admissible, car notre moyenne porte sur quelques sites donc dans les parties métalliques de la zone arborescente, la concentration métallique est proche de 1, et dans la partie électrolytique, cette concentration est proche de 0.

Par ailleurs, les gaz sur réseaux ont déjà été utilisés en électrochimie, pour étudier des phénomènes situés sur l'interface d'une électrode, comme l'adsorp-

¹Nous entendons par complet, un modèle prenant en compte tous les phénomènes présents à l'échelle microscopique, même si leur modélisation est très simplifiée.

tion ou l'*underpotential deposition*[21] et pour l'étude du transport ionique à travers une interface liquide-liquide [22],[23],[24].

Dans une première partie, nous commençons par présenter le modèle dans son ensemble puis reprenons, dans une deuxième partie, chaque élément constitutif du modèle, ses limites (continue, grande dilution, etc.) ainsi que les alternatives que nous avons pu envisager avant de les écarter. Nous vérifions alors, dans une troisième partie, que ce modèle, dans le cas unidimensionnel, se comporte bien dans un certain nombre de situations électrochimiques bien connues – l'interface idéalement polarisable, l'interface parfaitement réversible, la croissance unidimensionnelle dans les conditions du modèle de Chazalviel – puis étudions comment, dans une certaine limite, on peut déstabiliser l'interface et obtenir des croissances arborescentes.

Bibliographie

- [1] V. Fleury *Arbres de pierre, la croissance fractale de la matière*, Flammarion (1998).
- [2] T.A. Witten, and L.M. Sander, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 1400 (1981).
- [3] S.C. Hill, and J.I.D. Alexander *Phys. Rev. E*, **56**, 4317 (1997).
- [4] M. Matsushita, M. Sano, Y. Hayakawa, H. Honjo, and Y. Sawada, *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 286 (1984).
- [5] D. Grier, E. Ben-Jacob, R. Clarke, and L.M. Sander, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 1264 (1986).
- [6] Y. Sawada, A. Dougherty, and J.P. Gollub, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 1260 (1986).
- [7] V. Fleury, M. Rosso, J.-N. Chazalviel, and B. Sapoval, *Phys. Rev. A*, **44**, 6693 (1991).
- [8] G. Martin, *Phys. Rev. B*, **41**, 2279 (1990).
- [9] J.-F. Gouyet, *Europhys. Lett.*, **21**, 335 (1993).
- [10] V. Vaks, and S. Beiden, *Sov. Phys. JETP*, **78**, 546 (1994).
- [11] M. Plapp, J.F. Gouyet, *Phys. Rev. E*, **55**, 45 (1997).
- [12] M. Plapp, J.F. Gouyet, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 4970 (1997).
- [13] J.F. Gouyet, M. Plapp, W. Dieterich, P. Maass, Description of far-from-equilibrium processes by mean-field lattice gas models, to be submitted.
- [14] J.S. Kirkaldy, *Can. J. Phys.*, **57**, 717 (1979).
- [15] J.-N. Chazalviel, *Phys. Rev. A*, **42**, 7355 (1990).
- [16] M. Plapp, Thèse de l'université de Paris-sud, n° 4911 (1997)
- [17] G. Marshall, and P. Mocsos, *Phys. Rev. E*, **55**, 549 (1997).

- [18] V. Fleury, J.-N. Chazalviel, and M. Rosso, *Phys. Rev. E*, **48**, 1279 (1993).
- [19] V. Fleury, J.H Kaufman, and D.B. Hibbert, *Nature*, **367**, 435 (1994).
- [20] J. Elezgaray, C. Léger, and F. Argoul *Phys. Rev. Lett.*, **84** 3129 (2000).
- [21] P.A. Rikvold, G. Brown, M.A. Novotny, and A. Wieckowski, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* , **134**, 3 (1998).
- [22] Y. Shao, and H.H. Girault, *J. Electranal. Chem.*, **334** 203 (1992).
- [23] W. Schmickler, *J. Electroanal. Chem.*, **426**, 5 (1997).
- [24] W. Schmickler, *J. Electroanal. Chem.*, **460**, 144 (1999).

Chapitre 2

Le modèle EMFKE

2.1 Electrochimie : rappels préliminaires_____

Schmickler [1] propose la définition suivante de l'électrochimie interfaciale :

L'électrochimie est l'étude des structures et des phénomènes aux interfaces entre un milieu conducteur pour les électrons (l'électrode) et un milieu conducteur pour les ions (l'électrolyte), ou à l'interface entre deux électrolytes.

Nous nous intéressons plus particulièrement à l'interface électrode/électrolyte (cf. figure 2.1), avec du côté de l'électrode une espèce métallique et une espèce électronique, et du côté de l'électrolyte, un solvant, des cations et des anions.

L'électrochimie possède une longue tradition expérimentale, dont l'électrochimie d'aujourd'hui hérite un vocabulaire riche : nous rappellerons donc pour commencer, et pour une lecture plus aisée de la suite, certains termes et concepts.

Un premier aspect essentiel est la présence espèces chargées, donc d'un problème électrostatique. Ces espèces sont soit électroniques et localisées dans l'électrode, soit ioniques et localisées dans l'électrolyte. Si l'on suppose que le potentiel électrique est uniforme loin de l'interface dans chacune des phases (ce qui est obtenu à l'équilibre), alors la charge totale présente dans l'interface est nulle. Si les charges ioniques et électroniques ne sont pas nulles individuellement, ces charges étant séparées spatialement, il apparaît un dipôle électrique à l'interface, auquel est associé une chute de potentiel, ou encore un champ

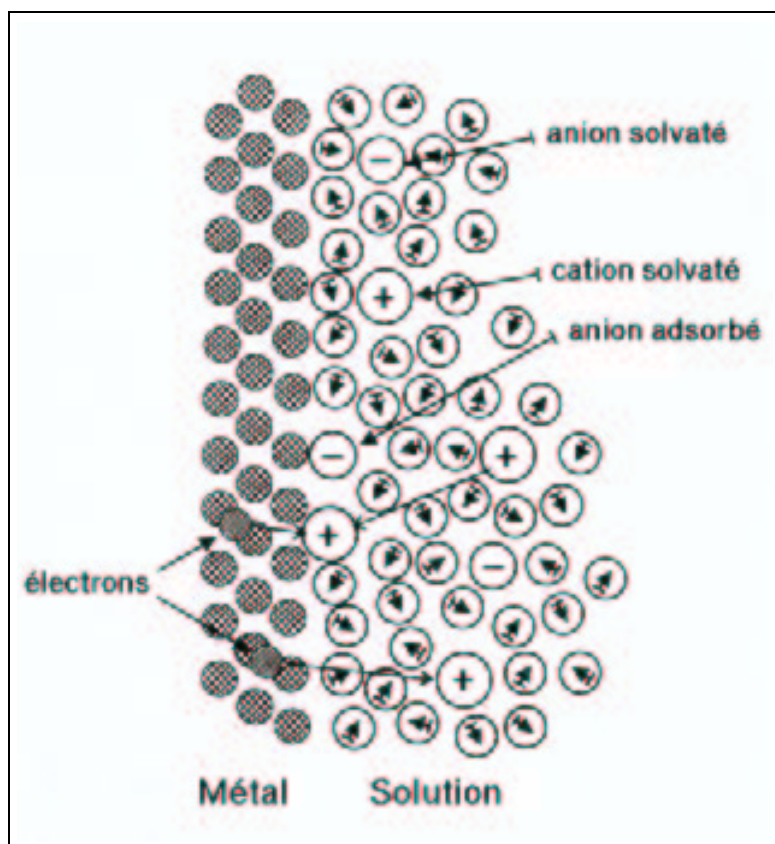


FIG. 2.1 – Représentation schématique de la structure d'une interface électrode/métal. Les multiples phénomènes en présence sont : le transport des particules (diffusion, migration, convection), le transfert électronique à l'interface électrode/électrolyte, la solvation et l'adsorption (tous deux dépendant directement de la comparaison des interactions interparticulaires et de la température).

électrique de surface. Ce champ, lorsqu'il est intense, fragilise les édifices qui sont au voisinage de l'interface, du côté de l'électrolyte, ce qui permet le *transfert électronique*, de cet édifice vers l'électrode (*oxydation*) ou de l'électrode vers cet édifice (*réduction*).

Cette chute de potentiel à l'interface, qui pilote directement la transfert électronique, est appelée *potentiel d'électrode*.

Remarque

Le choix du point dans l'électrolyte pour la définition du potentiel d'électrode est une question à laquelle la communauté électrochimiste apporte différentes réponses. Du point de vue d'un expérimentateur, il s'agira d'un point éloigné d'une distance macroscopique de l'interface, et du point de vue d'un théoricien, il pourra s'agir d'un point où l'effet image de la charge est négligeable, ce qui correspond à une distance mésoscopique, ou encore, du point de vue des modèles de Butler-Volmer ou de Marcus, au point dans la solution où le transfert a lieu, c'est-à-dire à une distance microscopique de l'électrode. Nous considérons dans notre modèle cette dernière définition. Une petite discussion des différentes définitions microscopiques possibles du potentiel d'électrode est présentée à la fin de la section 3.5.1 page 62

On trouve également ([1] p. 123) une définition thermodynamique du potentiel d'électrode, par rapport à une *électrode de référence*, mais il est alors possible de relier cette définition à la définition microscopique, les autres termes étant le potentiel chimique de l'espèce électronique et des contributions associées uniquement à l'électrode de référence[2]¹.

A l'équilibre du transfert, le potentiel d'électrode a une certaine valeur ϕ_{eq} . Pour une valeur ϕ différente, donc pour la *surtension* $\eta = \phi - \phi_{eq}$ un courant de transfert électronique apparaît à l'interface électrode/électrolyte. La *cinétique* de ce transfert a été formulée avec un modèle de complexe activé par Butler [3] et Volmer [4] : le courant électronique obtenu dépend linéairement des concentrations en les espèces oxydée (pour le courant de réduction) et réduite (pour le courant d'oxydation), et exponentiellement en la surtension (voir section 3.5.2, page 64). Les paramètres importants de cette formulation du courant

¹Lorsqu'on étudie le transfert à cette électrode en fonction du potentiel d'électrode, en faisant varier la différence de potentiels entre ces deux électrodes, les contributions liées à l'électrode de référence ne doivent être affectées par le passage d'un courant électrique dans la cellule, d'où l'intérêt d'un montage à trois électrodes, avec une *électrode de travail* supplémentaire, qui collecte le courant.

de transfert électronique, appelée *loi de Butler-Volmer*, étant les *coefficients de transfert* α_{ox} et α_{red} (préfacteurs adimensionnés présents dans les exponentielles), et la *densité de courant* j_0 qui fixe la valeur des courants d'oxydation et de réduction qui se compensent à l'équilibre du transfert ². Aux petites surtensions, un développement limité des exponentielles permet de trouver une relation linéaire entre le courant électronique et la surtension ; en revanche, aux grandes surtensions, l'un des deux courants est négligeable devant l'autre et la relation courant électronique devient une simple exponentielle : ainsi, en coordonnées semi-logarithmique, on obtient une relation linéaire appelée *loi de Tafel*. Une expérience dans ces conditions de surtension permet d'accéder alors à la mesure des paramètres α_{ox} , α_{red} et j_0 de la loi de Butler-Volmer. Lorsque l'équilibre du transfert est réalisé, la thermodynamique permet d'obtenir une relation entre le potentiel d'électrode et les activités des espèces non-électroniques impliquées dans le transfert : cette relation est appelée *relation de Nernst*.

La séparation spatiale des différents types de charges autour de l'interface électrode/électrolyte provoque l'apparition d'une *double couche* : à l'opposé, au sein de l'électrolyte où les charges ne sont pas séparées, on obtient une électroneutralité locale. La double couche est constituée de deux couches parallèles de charges électriques, l'une dans le métal (partie électronique de la double couche) et l'autre dans la solution, à proximité de l'électrode (partie ionique, parfois appelée *atmosphère ionique*). La première modélisation de cette double couche a été formulée par Helmholtz [5], en considérant la partie ionique comme une couche d'ions immobilisés contre l'électrode. Plus tard, Gouy [6] et Chapman [7] remarquent que les ions, soumis à agitation moléculaire ne peuvent rester immobiles, et mais une forment une couche diffuse. Finalement, Stern [8] suggère que la réalité est une combinaison des deux modèles : au voisinage immédiat de l'électrode, des ions presque immobiles forment *la couche de Helmholtz*, puis une partie diffuse, appelée *couche de Gouy-Chapman*, finit de neutraliser la charge de la couche électronique.

La partie électronique de cette double couche peut être modélisée par un modèle simplifié de gaz de Fermi, comme nous le proposons dans la section 3.4, mais il existe un modèle quantique plus fin, appelé *modèle de Jellium*, brièvement présenté à la section 3.4.3. Ce modèle permet d'étudier les effets électroniques sur le transfert électronique et sur la double couche (cf. [9], ar-

²Cf. équation 3.58 page 68, et la section 3.5.2

title de revue) : ce niveau de détail est exclu de notre étude, pour limiter sa complexité.

Cette double couche peut être caractérisée par une *capacité différentielle*, qui est l'inverse de la dérivée partielle de la chute de potentielle associée à la double couche, par rapport à la charge (à composition chimique constante). Nous venons de voir que la double couche pouvait être séparée *spatialement* en trois zones (couche électronique, couche de Helmholtz et couche de Gouy) : il est alors possible de décomposer la chute de potentiel de l'ensemble de la double couche en trois chutes de potentiel, donc de décomposer la capacité différentielle en trois contributions, chacune étant associée à l'une des zones (cf section 4.2.1 et équation 4.21).

Cette capacité de double couche peut également être obtenue par une étude thermodynamique de l'interface électrode/électrolyte. On obtient, sous forme différentielle, une relation entre la tension de surface, le potentiel d'électrode et les potentiels chimiques des ions, appelée équation de *Lippmann*. La mesure de la tension de surface permet d'obtenir expérimentalement [10] la capacité différentielle (à composition chimique constante) et les *concentrations de surface* (à potentiel d'électrode constant), c'est-à-dire quantifier *l'adsorption* des espèces ioniques sur l'électrode.

Sous certaines conditions (de polarisation de l'électrode), la charge électronique peut être nulle : le potentiel d'électrode est alors appelé *potentiel de charge nulle* (PZC). Ce potentiel a un intérêt théorique important, car est lié au travail de sortie d'un métal [11].

L'électrochimie interfaciale théorique a connue d'important progrès depuis les travaux de Marcus [12][13] et notamment à l'échelle microscopique, mais que notre modèle n'a pas l'ambition d'utiliser, ce dernier ne considérant que des formulations très simplifiées des phénomènes microscopiques. En revanche, notre étude s'inscrit dans l'électrochimie des interfaces irrégulières, s'intéressant par exemple à la transposition des lois de l'électrochimie à des électrodes fractales ([14], [15], [16]), et dans la physique des modèles de croissance : nous conseillons au lecteur l'ouvrage de Barabási [17] et l'article de revue [18] portant sur la caractérisation expérimentale de telles croissances en électrochimie. Une étape très importante de notre type de modèle est l'hypothèse de champ moyen : ce choix, qui nous différencie des approches de type Monte-Carlo, permet une étude analytique plus poussée, notamment pour obtenir une expression à l'échelle macroscopique de certaines lois ou coefficients physiques et une interprétation thermodynamique beaucoup plus transparente.

Par l'association de deux interfaces électrode/électrolyte, l'électrolyte étant au centre, nous construisons une *cellule électrochimique*, telle que celle utilisée dans l'expérience de la figure 1.1. Celle-ci présente, en comparaison avec d'autres cellules électrochimiques plus connues, telles que celles utilisées pour une expérience de conversion d'énergie chimique en énergie électrique (batterie) ou une expérience de voltampérométrie (étude de mécanismes), un certain nombre de simplifications dans cette étude préliminaire : (i) les électrodes sont constituées du même élément chimique, (ii) l'électrolyte ne contient qu'un électrolyte, avec un cation électroactif et aucun *électrolyte support* (électrolyte plus concentré et non-électroactif, permettant de supprimer la migration) et (iii) la réaction de transfert électronique est, suivant le sens considéré, une déposition ou une dissolution, donc le cation électroactif est de même composition chimique que les deux électrodes.

Pour obtenir un régime de croissance par déposition (par *réduction* du cation électroactif) à la *cathode*, et de dissolution de l'*anode* (par *oxydation* de particules métalliques de l'anode), on doit dissymétriser le système en imposant, soit une différence de potentiel entre les deux électrodes, soit un courant électrique à travers la cellule. Dans chaque cas, la grandeur imposée (par exemple le courant) est généralement constante, l'autre grandeur (dans ce cas la différence de potentiel) variant alors au cours du régime transitoire, pour s'établir à une valeur constante *si l'on atteint un régime stationnaire* (en cas de croissance *arborescente*, on n'atteint pas de régime stationnaire).

2.2 Introduction au modèle EMFKE

Pour modéliser une croissance électrochimique telle que celle présentée à la figure 1.1, on considère une cellule électrochimique composée d'un électrolyte binaire : un cation M^+ électroactif et un anion A^- non électroactif, dans un solvant neutre, l'ensemble formant la solution, celle-ci à son tour entourée de deux électrodes métalliques, de même composition chimique, qui est la forme réduite du cation précédemment considéré, et noté M_0 . Enfin, des lacunes permettent le transport des différentes espèces. Ces choix correspondent à la situation des expériences de croissance de Vincent Fleury [19]. Une situation plus classique comprend un électrolyte support, qui permet de limiter la migration au sein de la solution, et des électrodes de métaux différents. Ici, l'anode fournit par dissolution des cations qui, transportés à travers la solution, sont réduits à la

cathode, ce qui la fait croître.

Pour prendre en compte la structure cristalline des électrodes, nous les modélisons par un réseau, dont les sites sont occupés par des atomes métalliques. Pour des raisons de simplicité, ce même réseau est utilisé pour la solution, dont les sites sont occupés par des particules de solvant, cationique ou anionique. Le réseau permet d'observer les conséquences de l'anisotropie cristalline (transition rugueuse, orientation des branches dans les dendrites, etc.), en conséquence l'emploi du même réseau pour la solution peut être critiqué. En réalité, la faible densité des ions rend l'influence du maillage et de l'anisotropie négligeable.

Nous considérons donc un réseau carré (le plus simple à programmer, mais le choix dépend de la structure cristalline du métal) bidimensionnel de pas a (figure 2.2). Les cations M^+ peuvent être réduits en atomes métalliques M^0 et les anions A^- sont supposés être non-électroactifs, mais leur présence assure l'électroneutralité de la solution à l'équilibre. Le solvant S est neutre, mais peut interagir par des interactions de courte portée avec les autres espèces (effets de la solvation). Nous supposons l'exclusion stérique entre les différentes espèces : un site ne peut être occupé que par une espèce à la fois ou être vide.

Le processus de diffusion d'une particule est un saut activé de celle-ci depuis son site vers un site lacunaire voisin, noté v (vacancy) : ainsi, la quantité de lacunes joue de manière fondamentale sur le transport des espèces. A la place du saut, on aurait pu choisir un échange entre espèces voisines, mais ceci rend la construction du modèle plus compliquée, est moins réaliste dans les régions solides et ne change pas grand chose dans l'électrolyte.

Pour modéliser les interactions (attractives) à courte portée, de type Van der Waals (où l'on néglige la queue de l'interaction en $1/r^6$, nous introduisons une interaction entre plus proches voisins – entre les espèces α et β elle sera notée $\varepsilon^{\alpha\beta}$ (voir les notations page x). Pour les interactions à longue portée, de type coulombienne, entre une particule donnée et toutes les autres particules chargées, nous introduisons une nouvelle grandeur, le potentiel électrostatique au site de cette particule, qui par définition est, à coefficient multiplicatif près (la charge électrique de cette particule), la somme de toutes les énergies d'interactions coulombienne entre cette particule et les autres particules chargées : le potentiel électrostatique permet donc une écriture factorisée des énergies d'interactions coulombiennes. La résolution de ce problème de Poisson en champ moyen impose d'introduire, en plus, une espèce électronique dans les électrodes métalliques. Notons que pour les interactions à courte portée, on pourrait aussi

également prendre des voisins d'ordre supérieur, et/ou considérer le cas d'interactions répulsives. En fait, ce modèle peut simplement être modifié, tant du point de vue de la symétrie du réseau que de la portée et du type des interactions.

Enfin, la température est supposée fixée et uniforme dans tout le système, et le paramètre extérieur qui contrôle le système est la différence de potentiel ΔV à travers la cellule.

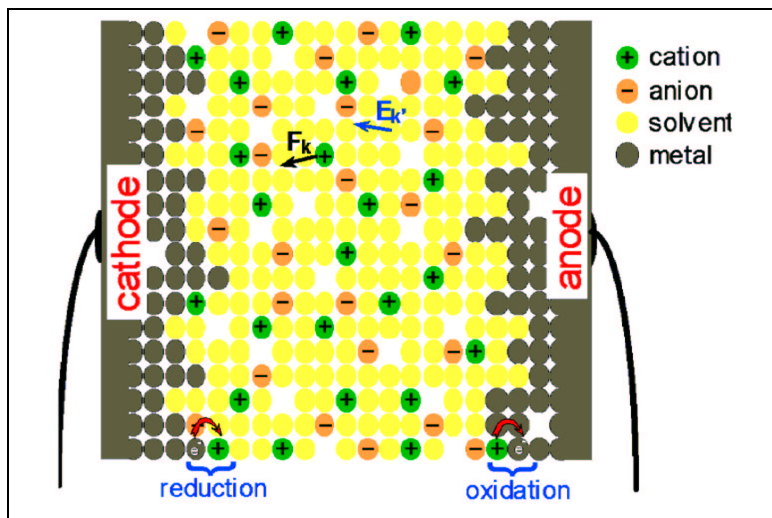


FIG. 2.2 – Modèle de gaz sur réseau utilisé dans la présente étude. Une différence de potentiel fixe est imposée à travers la cellule. Les ions de l'électrolyte sont soumis à un champ électrique \mathbf{E}_k (et une force $\mathbf{F}_k = q\mathbf{E}_k$) au site k . On considère entre les différentes espèces des interactions à courte portée (dans le présent travail, des interactions ions/solvant, ions/métal, solvant/solvant et métal/métal). Les interactions ions/ions, à longue portée, sont factorisées dans le potentiel électrostatique de la solution. Un transfert électronique a lieu aux deux électrodes.

2.3 Equation maîtresse

L'établissement des équations cinétiques de champ moyen (MFKE) se fait grâce à une procédure analogue à celle utilisée pour les espèces neutres [21],

[22], [23].

Le système peut être décrit à chaque instant t par différentes configurations microscopiques possibles, chacune étant spécifiée par les nombres d'occupations $n_{\mathbf{k}}^{\alpha}$ sur chaque site \mathbf{k} du réseau (pour $\alpha = \{0, +, -, S\}$, $n_{\mathbf{k}}^{\alpha} = 1$ si \mathbf{k} est occupé par l'espèce α et 0 sinon). L'exclusion stérique impose :

$$\sum_{\alpha} n_{\mathbf{k}}^{\alpha} + n_{\mathbf{k}}^v = 1 \quad (2.1)$$

en tout site \mathbf{k} . On appelle configuration, l'ensemble des occupations à un instant donné des sites du réseau, et on le note $\{n\}$: la probabilité $P(\{n\}, t)$ de cette configuration à l'instant t , est alors solution de l'équation maîtresse :

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\{n\}, t) = \sum_{\{n'\}} [W(\{n'\} \rightarrow \{n\}) P(\{n'\}, t) - W(\{n\} \rightarrow \{n'\}) P(\{n\}, t)] \quad (2.2)$$

où $W(\{n\} \rightarrow \{n'\})$ est la probabilité par unité de temps de transition vers une configuration $\{n'\}$ accessible depuis une configuration $\{n\}$, c'est-à-dire correspondant au saut d'une particule (métal, ion, or solvant) sur un plus proche voisin lacunaire.

Cette probabilité de saut dépend non seulement des interactions avec les particules voisines, mais aussi, pour les espèces chargées, du champ électrique local.

2.3.1 Hypothèse de champ moyen

A ce stade, les équations générales ne sont utilisables que pour des simulations Monte-Carlo ou dans des cas unidimensionnels très simples. En revanche, une hypothèse supplémentaire de *champ moyen* permet : (i) d'obtenir des équations portant sur des grandeurs plus évocatrices (comme les concentrations) (ii) des approches analytiques et (iii) d'en dériver un modèle de type champ de phase, après passage au continu. Cette hypothèse suppose qu'il existe pour $\alpha \in \{+, -, 0, S\}$ des grandeurs $p_{\mathbf{k}}^{\alpha}$, qui sont les premiers moments des nombres d'occupation (ou encore, des moyennes d'ensemble)

$$p_{\mathbf{k}}^{\alpha} = \langle n_{\mathbf{k}}^{\alpha} \rangle_{\{n\}} = \sum_{\{n\}} n_{\mathbf{k}}^{\alpha} P(\{n\}, t) . \quad (2.3)$$

On s'intéresse à l'évolution temporelle des *concentrations moyennes* des différentes espèces : la dérivée partielle de $p_{\mathbf{k}}^\alpha$ par rapport à t , donne avec l'équation maîtresse

$$\begin{aligned} \frac{\partial p_{\mathbf{k}}^\alpha}{\partial t} &= \sum_{\{n\}} n_{\mathbf{k}}^\alpha \frac{\partial P(\{n\}, t)}{\partial t} \\ &= \sum_n \left[\sum_{\{n'\}} n_{\mathbf{k}}^\alpha (W(\{n'\} \rightarrow \{n\}) - W(\{n\} \rightarrow \{n'\})) P(\{n\}, t) \right] \end{aligned}$$

En écrivant formellement $W(\{n\} \rightarrow \{n'\})$, l'équation sur les premiers moments, dérivée à partir de l'équation maîtresse, s'écrit

$$\frac{\partial p_{\mathbf{k}}^\alpha}{\partial t} = - \sum_{\mathbf{a}} \tilde{J}_{\mathbf{k}\mathbf{k}+\mathbf{a}}^\alpha$$

avec

$$\tilde{J}_{\mathbf{k}\mathbf{k}+\mathbf{a}}^\alpha = \langle \tilde{\omega}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^\alpha(\{n\}) n_{\mathbf{k}}^\alpha n_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^v - \tilde{\omega}_{\mathbf{k}+\mathbf{a},\mathbf{k}}^\alpha(\{n\}) n_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^\alpha n_{\mathbf{k}}^v \rangle_{\{n\}} \quad (2.4)$$

où $\tilde{\omega}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^\alpha(\{n\})$ est la fréquence de saut d'une particule de l'espèce α du site \mathbf{k} au site voisin $\mathbf{k} + \mathbf{a}$, dans la configuration $\{n\}$. Le tilde indique ici que l'on considère des espèces pouvant être chargées, donc sensibles au champ électrique local.

Ensuite, l'application de l'hypothèse de champ moyen, permet de transformer la moyenne obtenue dans (2.4) en fonction des moyennes $\langle \tilde{\omega}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^\alpha(\{n\}) \rangle$ et $\langle n_{\mathbf{k}}^\alpha \rangle = p_{\mathbf{k}}^\alpha$, ce qui revient à supprimer du modèle les fluctuations. Enfin, l'expression analytique de $\tilde{\omega}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^\alpha$ étant posée, on peut soit calculer sa valeur moyenne, soit la propager directement dans les arguments, ces deux méthodes étant discutées en détail dans [22]. Nous choisissons la seconde méthode, ce qui permet d'établir un lien direct avec la thermodynamique : en effet, il est alors possible d'écrire le courant (2.4) comme *le produit d'une mobilité par le gradient discret d'un potentiel électrochimique* (cf. section 3.2.1, page 34).

2.3.2 Cas des électrons

Les électrons, dont la présence permet de résoudre le problème de Poisson, ont un statut à part, qui fera l'objet d'une attention ultérieure, dans le présent chapitre. En un site donné, le nombre d'électrons n'est, à la différence des

autres espèces, ni limité, ni concerné par l'exclusion stérique. Comme la structure du métal peut être schématisée comme un réseau d'ions positifs (constitués par les noyaux atomiques et les électrons des couches profondes) dans lequel baigne un gaz d'électrons de conduction, on s'intéresse en fait à la concentration d'excès $p_{\mathbf{k}}^e$ sur le site \mathbf{k} , différence entre le nombre d'électrons et la concentration d'équilibre pour un métal à la concentration $p_{\mathbf{k}}^0$: cette grandeur est donc algébrique.

L'équation cinétique est une simple équation de diffusion, pour laquelle on choisit une expression du potentiel électrochimique d'électrons, considérés comme un gaz de Fermi et une mobilité tenant compte simplement d'effet de percolation. Cette approche s'avère plus commode pour calculer la distribution électronique dans la double couche.

2.3.3 Conséquences du champ moyen

Introduction

En comparaison d'un modèle de type macroscopique, l'hypothèse de champ moyen nous conduit en pratique à d'étendre l'espace de définition des grandeurs physiques sur tout le système. En conséquence, il existe une concentration ionique dans le métal et une concentration électronique dans la solution. Ces conséquences ne sont pas gênantes tant que leur influence sur le système reste négligeable. Ainsi, par exemple, le courant électronique dans la solution doit être négligeable devant le courant ionique, les charges électroniques dans le métal prépondérantes devant les charges ioniques.

Les différentes limites

Ce type de modèle est alors d'une grande généralité, et l'on peut en explorant ses différentes limites, le comparer avec des modèles déjà existant. Les limites peuvent porter sur l'hypothèse de champ moyen, sur les valeurs ou variations de certaines grandeurs et enfin sur l'échelle de temps que l'on considère, c'est-à-dire l'échelle de temps de l'expérience en comparaison avec les échelles de temps des différents phénomènes. Passons en revue ces différentes limites.

1. Limites relatives à l'hypothèse de champ moyen :

- limite de l'interface infiniment mince, obtenue lorsque ε/kT est grand (ε est l'énergie d'interaction de l'espèce métallique avec elle-même). La largeur ξ de l'interface devient très inférieure au pas du réseau, le profil de la concentration est alors rectangulaire (voir l'exemple d'un système Av ([1] p.49)). Dans cette même limite, les phases deviennent pures : cela s'écrit $p_{\mathbf{k}}^{\alpha} \sim 0$ si le site \mathbf{k} est dans une phase, et $p_{\mathbf{k}}^{\alpha} \sim 1$ si \mathbf{k} est dans l'autre phase. Cette limite permet par exemple de comparer notre modèle de transfert et le modèle classique,
 - limite continue : lorsque les champs varient peu d'un site à l'autre (par exemple $\mathcal{D}_{\mathbf{a}}V_{\mathbf{k}} \ll V_{\mathbf{k}}$). Les effets de la discrétisation sont alors faibles et il est possible de passer au continu. Ceci est impossible dans les zones interfaciales, mais possible dès la double couche diffuse jusque dans la solution et dans le solide ;
2. Limite de grande dilution. Lorsque les concentrations (ionique dans notre cas) sont prises suffisamment petites pour constituer une solution idéale (alors l'activité se confond avec $p_{\mathbf{k}}^{\alpha}$). Cette limite est généralement utilisée après avoir supposé la limite continue ;
3. Limites relatives à l'échelle de temps :
- la limite théorique si l'on attendait un temps infiniment long,
 - la limite réaliste si l'on considère un temps d'expérience, les phénomènes plus lents que le temps d'expérience sont alors considérés comme cinétiquement bloqués.

Nous nous plaçons par défaut dans le second cas, à moins de le préciser expressément. Les phénomènes qui sont cinétiquement bloqués sont le transport électronique et le transfert électronique dans l'électrolyte (cf. section 3.4), et éventuellement le transport des espèces non-électroniques dans les électrodes, si ces dernières sont très peu lacunaires (ce cas ne sera pas envisagé ici, car il correspond à une température d'équilibre métal solvant trop basse). Ceci n'est pas gênant car seuls les potentiels électrochimiques des électrons et des atomes métalliques dans les régions d'électrodes et des ions dans la région électrolyte sont significatifs : pour chacune de ces espèces, ladite région sera dite *active*. Les régions actives contiennent également les régions interfaciales, qui sont également les seules zones où le transfert électronique a lieu.

2.4 Système des équations

Notre modèle consiste en un ensemble d'équations cinétiques, portant sur les concentrations des espèces $p_{\mathbf{k}}^\alpha$, et une équation de Poisson permettant de calculer le potentiel $V_{\mathbf{k}}$ à chaque instant. Ces équations sont complétées par un choix de conditions limites, que nous précisons à la fin du présent chapitre.

2.4.1 Equations cinétiques pour les espèces non-électroniques

La concentration locale des espèces M^0 et M^+ est modifiée par le transport (diffusion et migration dans le champ électrique) et la réaction électrochimique ; pour les autres espèces A^- et S , seul le transport est à considérer. Le système d'équations cinétiques de champ moyen s'écrit alors :

$$\frac{\partial p_{\mathbf{k}}^+}{\partial t} = - \sum_{\mathbf{a}} \tilde{J}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^+ - \sum_{\mathbf{a}} \sigma_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}, \quad (2.5)$$

$$\frac{\partial p_{\mathbf{k}}^0}{\partial t} = - \sum_{\mathbf{a}} \tilde{J}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^0 + \sum_{\mathbf{a}} \sigma_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}, \quad (2.6)$$

$$\frac{\partial p_{\mathbf{k}}^-}{\partial t} = - \sum_{\mathbf{a}} \tilde{J}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^-, \quad (2.7)$$

$$\frac{\partial p_{\mathbf{k}}^s}{\partial t} = - \sum_{\mathbf{a}} \tilde{J}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^s. \quad (2.8)$$

où $\tilde{J}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^\alpha$ est le courant de transport de l'espèce α et $\sigma_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}$ est le courant de transfert électronique, tous deux sur le lien entre le site \mathbf{k} et un plus proche voisin $\mathbf{k} + \mathbf{a}$. La sommation $\sum_{\mathbf{a}}$ porte sur les voisins considérés, ici les plus proches. On peut écrire le courant de transport $\tilde{J}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^\alpha$, exactement comme dans le cas d'une espèce neutre [22] comme le produit d'une mobilité $\tilde{M}_{\mathbf{k}\mathbf{k}+\mathbf{a}}^\alpha$ sur le lien $\{\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{a}\}$ par le gradient discret du potentiel électrochimique $\tilde{\mu}_{\mathbf{i}}^\alpha$,

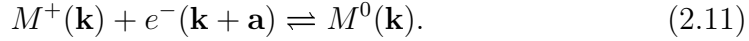
$$\tilde{J}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^\alpha = -\tilde{M}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^\alpha \mathcal{D}_{\mathbf{a}} \tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^\alpha \quad (2.9)$$

où $\mathcal{D}_{\mathbf{a}}$ est l'opérateur de différence finie : $\mathcal{D}_{\mathbf{a}}f_{\mathbf{k}} = f_{\mathbf{k}+\mathbf{a}} - f_{\mathbf{k}}$. Le potentiel électrochimique,

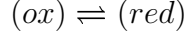
$$\tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^{\alpha} = \mu_{\mathbf{k}}^{\alpha} + q^{\alpha}V_{\mathbf{k}} = - \sum_{\beta} \sum_{\mathbf{a}} \varepsilon^{\alpha\beta} p_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^{\beta} + kT \ln \left(\frac{p_{\mathbf{k}}^{\alpha}}{p_{\mathbf{k}}^v} \right) + q^{\alpha}V_{\mathbf{k}}, \quad (2.10)$$

est la somme de trois contributions, une énergie d'interaction entre l'espèce α considérée et son environnement, un terme entropique – ces deux premiers termes constituent le potentiel chimique $\mu_{\mathbf{k}}^{\alpha}$, et une contribution d'énergie électrostatique. $V_{\mathbf{k}}$ est le potentiel électrostatique au site \mathbf{k} , et q^{α} est la charge électrique portée par l'espèce α . La mobilité $\tilde{M}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}$ est explicitée à la section 3.2.1, par l'équation (3.20).

Enfin, $\sigma_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}$ est le courant de charges électroniques de $\mathbf{k} + \mathbf{a}$ à \mathbf{k} (ou courant de charges positives de \mathbf{k} à $\mathbf{k} + \mathbf{a}$) permettant la réduction des cations au site \mathbf{k} avec une élimination simultanée d'électrons sur le site $\mathbf{k} + \mathbf{a}$, suivant la réaction de transfert électronique :



Cette réaction correspond à la transition entre les deux états :



où :

— (ox) est l'état oxydé constitué de l'espèce oxydée M^+ en \mathbf{k} et e^- en $\mathbf{k} + \mathbf{a}$;

— (red) est l'état réduit constitué de l'espèce réduite M^0 en \mathbf{k} .

Le sens de la réaction dépend de la comparaison des potentiels électrochimiques des espèces concernées par la réaction. Par exemple, la réduction de cations sur un site \mathbf{k} de la cathode intervient lorsque $\tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^+ + \tilde{\mu}_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^e > \tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^0$; dans le cas inverse, c'est-à-dire si $\tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^+ + \tilde{\mu}_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^e < \tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^0$ le métal est oxydé. Le taux de réduction sur le site \mathbf{k} est la somme de toutes les réactions sur chacun des liens $\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{a}$, soit $\sum_{\mathbf{a}} \sigma_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}$. Nous posons

$$\sigma_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}} = w_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^* \left(\exp \frac{\tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^+ + \tilde{\mu}_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^e}{kT} - \exp \frac{\tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^0}{kT} \right) \quad (2.12)$$

où la fréquence de transfert $w_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^*$ est déterminé par comparaison avec la théorie mésoscopique de Butler-Volmer [1] et correspond au transfert par effet

tunnel d'un électron de la surface métallique vers un cation voisin ($\tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^e$ est le potentiel électrochimique pour les électrons, défini ci-après) : à la section 2.4.4, page 27, on revient sur l'écriture de $w_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^*$. Plusieurs choix sont possibles pour l'écriture du courant de transfert électronique $\sigma_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}$: cet aspect est détaillé à la section 3.5.3 page 69.

2.4.2 Problème de Poisson

Pour déterminer le potentiel électrostatique correspondant à une distribution de charges donnée, on résout l'équation de Poisson, discrétisée au premier ordre (ici pour un réseau carré ou cubique simple, \mathbf{a} représentant les premiers voisins) :

$$-4V_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{a}} V_{\mathbf{k}+\mathbf{a}} = -\frac{a^{2-d}}{\epsilon} \sum_{\alpha=+,-,e} q^{\alpha} p_{\mathbf{k}}^{\alpha} \quad (2.13)$$

où ϵ est la permittivité du milieu, q^{α} la charge de l'espèce α , a le pas de réseau et d la dimension de l'espace. Le premier terme correspond, dans la limite continue, à $a^d \Delta V$.

La présence d'une interface métal-électrolyte, donc une zone de conductivité électrique très élevée, doit être considérée avec précautions. En réalité ou dans un calcul Monte-Carlo, l'interface irrégulière est abrupte³ (i.e. peut être représentée par une ligne mathématique) et l'on peut simplement écrire l'équation de Poisson dans l'électrolyte, avec la condition limite $V_{\mathbf{k}} = V_{\mathcal{A}}$ sur la ligne frontière de l'anode ($\mathbf{k} \in \mathcal{A}$) et $V_{\mathbf{k}} = V_{\mathcal{C}}$ sur celle de la cathode ($\mathbf{k} \in \mathcal{C}$), les potentiels $V_{\mathcal{A}}$ et $V_{\mathcal{C}}$ étant les potentiels imposés dans le coeur des électrodes. Dans cette première description, le problème de Poisson est à résoudre dans l'intérieur du domaine entre les deux lignes frontières où les seules espèces chargées sont les ions (cf figure 2.3). Une autre description possible est d'étendre l'équation de Poisson sur tout le système, en incluant les électrodes et les *charges électroniques situées sur les lignes frontières* (cf figure 2.4).

Dans le cadre du champ moyen, la simplification mathématique que constitue la première description n'est plus possible, car il n'y a plus de ligne frontière entre le métal et l'électrolyte mais une interface épaisse, et les électrons sont présents partout. On est donc *contraint par le champ moyen à introduire une*

³tout au moins dans les systèmes où une interface désordonnée ou poreuse n'est pas formée, car sinon, des problèmes de percolation se posent

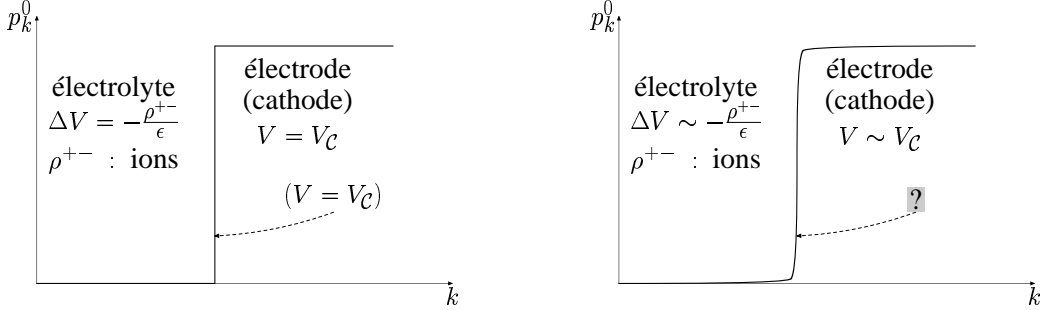


FIG. 2.3 – une première approche consiste à écrire une équation de Poisson dans la zone de l'électrolyte uniquement et un potentiel fixe en tout point de l'électrode. Cela s'écrit aisément pour une interface raide (schéma de gauche), en revanche, la passage à une interface continue pose problème à cause de la zone d'interface (schéma de droite).

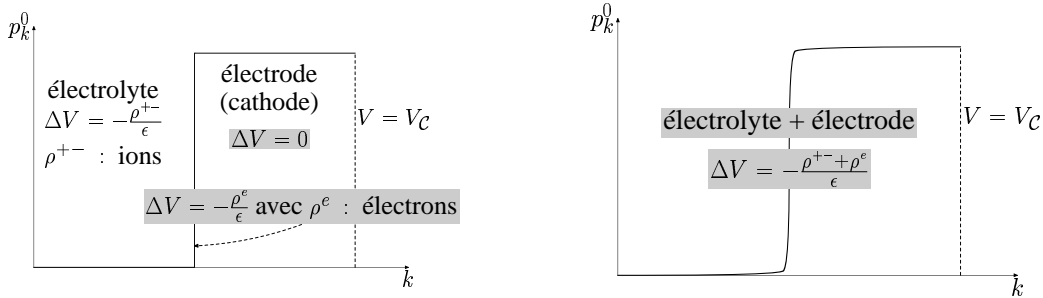


FIG. 2.4 – Dans une seconde approche, on écrit une équation de Poisson sur tout le système, électrolyte et électrode. Pour cela, il faut aussi prendre en compte les charges électroniques, présentes essentiellement dans la zone d'interface. Le problème ainsi posé pour une interface raide (schéma de gauche) se généralise alors sans difficulté dans le cas d'une interface continue (schéma de gauche). Il nous faut alors introduire une espèce électronique dans le modèle.

espèce électronique très mobile (sa distribution suit adiabatiquement le mouvement des ions) et à résoudre le problème de Poisson sur tout le système, électrolyte et électrodes, avec comme terme de source, les charges ioniques $q^+p_{\mathbf{k}}^+ + q^-p_{\mathbf{k}}^-$ et électroniques d'excès $q^ep_{\mathbf{k}}^e$, ces dernières étant algébriques.

2.4.3 Equation cinétique pour l'espèce électronique

On adopte un modèle de gaz de Fermi, dans l'approximation d'écrantage de Thomas-Fermi [24]. Leur potentiel électrochimique peut alors être développé linéairement en

$$\tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^e = E_F + q^e V_{\mathbf{k}} + \frac{p_{\mathbf{k}}^e}{\mathcal{D}(E_F)} \quad (2.14)$$

où $\mathcal{D}(E_F)$ est la densité d'états électroniques au niveau de Fermi E_F du métal et $q^e = -e$ la charge de l'électron.

On pose⁴ alors le courant de transport électronique comme étant

$$\tilde{J}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^e = -\tilde{M}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^e \mathcal{D}_{\mathbf{a}} \tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^e \quad (2.15)$$

ce qui, en considérant les termes non constant du potentiel électrochimique de l'espèce électronique (2.14) donne un courant de diffusion et un courant de migration. L'équation d'évolution de la concentration d'excès d'électrons s'écrit alors :

$$\frac{\partial p_{\mathbf{k}}^e}{\partial t} = - \sum_{\mathbf{a}} \tilde{J}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^e - \sum_{\mathbf{a}} \sigma_{\mathbf{k}+\mathbf{a},\mathbf{k}} \quad (2.16)$$

où le dernier terme est la réaction de transfert électronique, qui n'est significative qu'aux interfaces électrode-électrolyte.

2.4.4 Préfacteurs géométriques

Dans une vision classique sans champ moyen, les électrons ne peuvent exister qu'en des sites métalliques, donc le transport électronique ne peut avoir entre deux sites voisins \mathbf{k} et $\mathbf{k} + \mathbf{a}$ que si ces sites sont métalliques, c'est-à-dire si $n_{\mathbf{k}=1}$ et $n_{\mathbf{k}+\mathbf{a}} = 1$, d'où une expression possible de la mobilité électronique :

$$\tilde{M}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^e = -\frac{\omega^e}{kT} n_{\mathbf{k}}^0 n_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^0$$

⁴il ne s'agit pas ici d'être physiquement correct, mais de trouver l'équation conduisant le plus simplement à l'équilibre électronique dans un environnement ionique donné.

où ω^e est une constante.

De même, le transfert électronique ne peut avoir lieu qu'entre deux sites voisins, l'un étant dans la solution ($n_{\mathbf{k}}^0 = 0$), l'autre dans l'électrode ($n_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^0 = 1$) : la fréquence de transfert $w_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^*$, définie à la section précédente, dans l'équation (2.12) sera écrite :

$$w_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^* = \omega^* (1 - n_{\mathbf{k}}^0) n_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^0$$

où ω^* est une constante.

Dans l'approximation du champ moyen, on a nécessairement des électrons en tout site du système (même en très petite quantité). Cependant, pour maintenir ces phénomènes dans des limites acceptables, il convient dans le passage au champ moyen de choisir pour ces expressions $n_{\mathbf{k}}^0 \rightarrow f(p_{\mathbf{k}}^0)$ où f est une fonction de type seuil continu, *i.e.* une fonction continue telle que $f(0) = 0$ et $f(1) = 1$ (cf. section 3.4.2 et équation (3.39)). La mobilité des électrons tombe ainsi presque à zéro lorsque l'on traverse l'interface en allant du métal vers l'électrolyte.

Les mobilités et le taux de transfert électronique s'écrivent alors

$$\widetilde{M}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^e = -\frac{\omega^e}{kT} f(p_{\mathbf{k}}^0) f(p_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^0) \quad (2.17)$$

$$\omega_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^* = \omega^* (1 - f(p_{\mathbf{k}}^0)) f(p_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^0) \quad (2.18)$$

où ω^e et ω^* sont des fréquences constantes.

2.4.5 Géométrie et conditions aux limites

Le système est rectangulaire de taille $N_x \times N_y$, N_y étant la longueur de la cellule. Avant l'hypothèse de champ moyen, on note \mathcal{S} le domaine occupé par la solution, c'est-à-dire les sites \mathbf{k} où $n_{\mathbf{k}}^0 = 0$, \mathcal{C} et \mathcal{A} les domaines de la cathode et de l'anode, et \mathcal{F} les sites de \mathcal{C} et \mathcal{A} au contact avec au moins un point de \mathcal{S} (frontière).

Dans la direction parallèles aux électrodes, on prend la limite périodique sur toutes les espèces et le potentiel électrostatique, c'est-à-dire par exemple

$$\begin{aligned} V_{\mathbf{k}} &= V_{\mathbf{k}+(N_x,0)}, \quad \mathbf{k} \in \{1\} \times [1, N_y], \\ V_{\mathbf{k}} &= V_{\mathbf{k}-(N_x,0)}, \quad \mathbf{k} \in \{N_x\} \times [1, N_y]. \end{aligned}$$

Aux électrodes, on choisit pour le potentiel une condition aux limites fixe, soit

$$\begin{aligned} V_{\mathbf{k}} &= V_{\mathcal{C}}, \quad \mathbf{k} \in [1, N_x] \times \{N_y\} \\ V_{\mathbf{k}} &= V_{\mathcal{A}}, \quad \mathbf{k} \in [1, N_x] \times \{1\}, \end{aligned}$$

pour les espèces non-électroniques une condition aux limites sur le flux

$$\begin{aligned}\tilde{J}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+(0,1)}^\alpha &= 0, \mathbf{k} \in [1, N_x] \times \{1\} \\ \tilde{J}_{\mathbf{k},\mathbf{k}-(0,1)}^\alpha &= 0, \mathbf{k} \in [1, N_x] \times \{N_y\}\end{aligned}$$

et pour l'espèce électronique un contact avec un réservoir \mathcal{R} de particules à la concentration $p_{\mathcal{R}}^e = 0$ donc un flux libre entre les sites voisins du réservoir et le réservoir.

Bibliographie

- [1] W. Schmickler, *Interfacial Electrochemistry*, Oxford University Press, (1996), pages 58-63.
- [2] S. Trasatti, *The Electrode Potential, in Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, vol 1, ed. J.O'M. Bockris, B.E. Conway, and E. Yeager, Plenum Press, New York (1980).
- [3] J.A.V. Butler, *Trans. Faraday Soc.*, **19** 734 (1924).
- [4] T. Erdez-Gruz, and M. Volmer, *Z. phys. Chem.*, **150A** 203 (1930).
- [5] H. v. Helmholtz, *Wied. Ann.*, **7** 337 (1879).
- [6] G. Gouy, *J. Phys.*, **9** 457 (1910).
- [7] D. L. Chapman, *Phil. Mag.* **25** (1913) 475
- [8] O Stern, *Z. Elektrochem.*, **30** 508 (1924).
- [9] W. Schmickler, *Chem. Rev.*, **96** 3177-3200 (1996).
- [10] D. C. Grahame, *The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity*, *Chemical Reviews*, **41**, 441-501 (1947).
- [11] N. Frumkin, O.A. Petrii, and B.B. Damaskin, *Potential of Zero Charge, in Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, vol. 1, ed. J.O'M. Bockris, B.E. Conway, and E. Yeager (Plenum Press, New York and London, 1980).
- [12] R.A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **24** (1965) 966
- [13] *Interfacial Electrochemistry, Theory, Experiment, and Application*, ed. A. Wieckowski, Marcel Dekker Inc. (New York, Basel) 1999.
- [14] T. Pajkossy, and L. Nyikos, *Electrochimica Acta*, **34** 171 (1989).
- [15] T. Pajkossy, and L. Nyikos, *Electrochimica Acta*, **34** 181 (1989).
- [16] W.H. Mulder, J.H. Sluyters, T. Pajkossy, and L. Nyikos, *J. Electroanal. Chem.*, **285** 103 (1990).

- [17] A.L. Barabási, and H.E. Stanley, *Fractal Concepts in Surface Growth*, Cambridge University Press, Cambridge (1995).
- [18] R.C. Salvarezza, and A.J. Arvia, *A Modern Approach to Surface Roughness Applied to Electrochemical Systems*, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, vol. 28, ed. B.E. Conway et al. Plenum Press, New York (1995).
- [19] V. Fleury, M. Rosso, J.-N. Chazalviel, and B. Sapoval, *Phys. Rev. A*, **44**, 6693 (1991).
- [20] M. Plapp, Thèse de l'université de Paris-sud, n° 4911 (1997)
- [21] G. Martin, *Phys. Rev. B*, **41**, 2279 (1990).
- [22] J.-F. Gouyet, *Europhys. Lett.*, **21**, 335 (1993).
- [23] V. Vaks, and S. Beiden, *Sov. Phys. JETP*, **78**, 546 (1994).
- [24] J.-N. Chazalviel, *Coulomb Screening by Mobile Charges*, Birkhäuser (1999), pages 22-27.
- [25] W. Schmickler, *Chem. Rev.*, **96** 3177 (1996).

Chapitre 3

Éléments du modèle

3.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté une vue d'ensemble de notre modèle, en détaillant la notion de champ moyen. Cependant, les nombreux phénomènes en présence et leur modélisation, que nous n'avons que rapidement effleurée, nécessitent de les reprendre individuellement dans le présent chapitre. Ainsi, nous détaillons successivement (i) l'écriture d'une équation cinétique en champ moyen, en présence de champ, (ii) le problème de Poisson, (iii) la modélisation de l'espèce électronique, espèce de nature trop différente des autres espèces, pour emprunter leur modélisation, et (iv) notre modèle de transfert électronique.

A la fin du chapitre, nous abordons rapidement l'étude des potentiels thermodynamiques, dans le cadre de notre modèle.

3.2 Equations cinétiques pour une espèce chargée

Pour étendre le modèle d'équations cinétiques de champ moyen [2] pour une espèce neutre au cas d'une espèce chargée mais non électronique — le cas des électrons étant traité séparément — on commence par écrire la probabilité de saut $\omega_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^\alpha$ d'une telle particule (espèce α) d'un site \mathbf{k} à un site voisin $\mathbf{k} + \mathbf{a}$, en tenant compte de toutes les interactions présentes et notamment de l'interaction électrostatique, à longue portée. A partir du taux de transition, on construit le courant de particules $\tilde{J}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^\alpha$ sur le lien $\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{a}$, puis on

factorise ce courant en le produit d'une mobilité par le gradient du potentiel électrochimique, ce qui nous définit un potentiel électrochimique.

3.2.1 Factorisations du courant en présence d'un champ extérieur

Taux de transition

On note $q_{\mathbf{k}}^\alpha$ la charge présente au site \mathbf{k} . Cette charge n'est pas ponctuelle, mais une sphère de diamètre de l'ordre de a , pas du réseau. Le potentiel ressenti par la particule en le site \mathbf{k} est :

$$V_{\mathbf{k}}^\alpha = \frac{1}{4\pi\epsilon} \sum_{\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}} \sum_{\beta=\{+,-,e\}} \frac{q_{\mathbf{k}'}^\beta}{|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|},$$

c'est-à-dire le potentiel créé par l'ensemble des charges autres qu'elle même.

Le processus élémentaire est le *saut activé* de cette particule chargée vers le site lacunaire $\mathbf{k} + \mathbf{a}$, les autres particules restant à leur place. La barrière associée est supposée pouvoir être décomposée en deux parties, la première étant la barrière que doit franchir une *particule isolée*, et la correction *additive* étant la modification de cette barrière du fait de l'interaction avec les particules, appartenant à l'environnement local et, si cette particule est chargée, l'ensemble des autres particules chargées (les ions de la solution et les charges de surface dans l'électrode, ces dernières dépendant de la polarisation de l'électrode, mais existant en général, même en l'absence de polarisation).

Pour exprimer l'énergie d'interaction d'une particule avec son environnement, il faut distinguer les cas suivants :

1. Particule chargée; l'interaction de cette particule avec les espèces chargées est incluse dans le potentiel défini ci-dessus. En revanche les interactions avec les molécules neutres (solvant et atomes métalliques) sont des interactions ion/dipôle, c'est-à-dire à courte portée.
2. Particule neutre; *il n'y a que des interactions à courte portée*, avec les autres particules neutres (dipôle/dipôle) et les autres particules chargées (dipôle/ion).

En définitive, seules les interactions ion/ion sont traitées séparément, car à longue portée, par factorisation dans le potentiel électrostatique.

La barrière que doit franchir la particule de l'espèce α peut s'écrire de manière générale comme la somme de trois contributions :

- une énergie d'activation constante U ;
- une énergie de liaison locale dépendant de l'environnement $\sum_{\beta} \sum_{\mathbf{a}} \varepsilon^{\alpha\beta} n_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^{\beta}$;
- une modification de la barrière pour tous les atomes due à l'interaction avec toutes les autres espèces chargées, et qui est la variation d'énergie électrostatique $q_{\mathbf{k}}^{\beta} V_{\mathbf{k}}$ entre \mathbf{k} et $\mathbf{k} + \mathbf{a}/2$, c'est-à-dire entre le fond du puits et le point selle (cf figure 3.1).

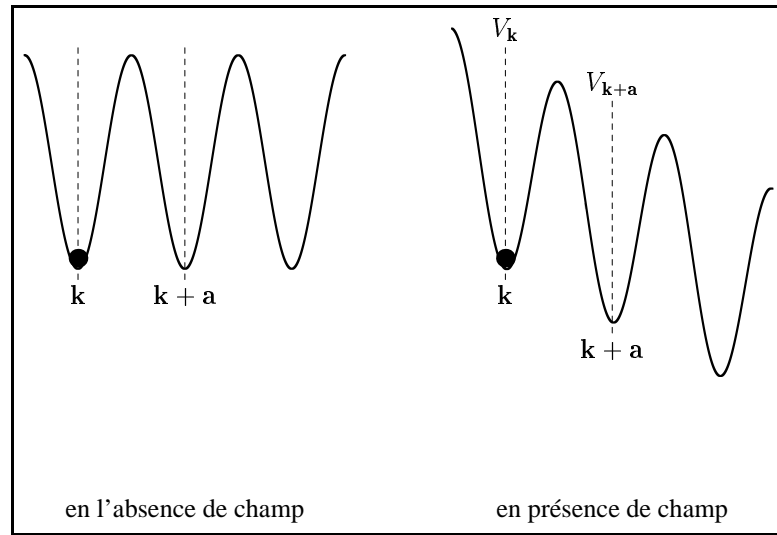


FIG. 3.1 – profil de l'énergie potentielle ressentie par une particule chargée, en l'absence de champ ou en présence de champ.

La probabilité de saut s'écrit alors :

$$\omega_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^{\alpha} = \omega_0 \exp \left(-\beta \sum_{\beta} \sum_{\mathbf{a}} \varepsilon^{\alpha\beta} n_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^{\beta} \right) \exp \left(\beta q_{\mathbf{k}}^{\alpha} (V_{\mathbf{k}} - V_{\mathbf{k}+\mathbf{a}/2}) \right) \quad (3.1)$$

La fréquence de saut ne dépend pas de l'environnement d'arrivée. En conséquence la fréquence de saut vers un site occupé n'est pas nulle, mais dans l'expression du courant particulaire, le préfacteur $n_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^v$ associé à la fréquence de saut $\omega_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^{\alpha}$ assure qu'un tel *courant* est nul. Le terme dans l'exponentielle ne

représente que la partie de l'énergie d'activation qui dépend de l'environnement local (la partie constante étant incluse dans ω_0) : l'énergie d'activation est donc bien toujours positive.

Le calcul de $V_{\mathbf{k}}$, ainsi que de la différence $V_{\mathbf{k}} - V_{\mathbf{k}+\mathbf{a}/2}$ sont étudiés respectivement dans les sections 3.3.1 et 3.3.3

Rappel des principaux résultats en l'absence de champ

A partir de l'expression microscopique du courant de transport de l'espèce α sur le lien $\{\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{a}\}$

$$J_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{a}}^\alpha = \omega_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{a}}^\alpha p_{\mathbf{k}}^\alpha p_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^v - \omega_{\mathbf{k}+\mathbf{a}, \mathbf{k}}^\alpha p_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^\alpha p_{\mathbf{k}}^v \quad (3.2)$$

il est possible d'écrire plusieurs factorisation possibles [2], entre un terme symétrique en \mathbf{k} et $\mathbf{k} + \mathbf{a}$, noté $S_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{a}}^\alpha$ et un terme de différence entre les deux sites \mathbf{k} et $\mathbf{k} + \mathbf{a}$ d'une grandeur définie localement $C_{\mathbf{k}}^\alpha$, symétrique par rapport aux symétries laissant le réseau invariant, et telle que $C_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^\alpha$ est obtenue par simple translation à partir de $C_{\mathbf{k}}^\alpha$:

$$J_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{a}}^\alpha = -S_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{a}}^\alpha (C_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^\alpha - C_{\mathbf{k}}^\alpha) = -S_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{a}}^\alpha \mathcal{D}_a C_{\mathbf{k}}^\alpha \quad (3.3)$$

où $C_{\mathbf{k}}^\alpha$ peut être choisi tel que,

$$C_{\mathbf{k}}^\alpha = c_0^\alpha \exp \left(-\beta \sum_{\beta} \sum_{\mathbf{a}} \varepsilon^{\alpha\beta} p_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^\beta \right) \frac{p_{\mathbf{k}}^\alpha}{p_{\mathbf{k}}^v} \quad (3.4)$$

et alors

$$S_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{a}}^\alpha = \frac{\omega_0^\alpha}{c_0^\alpha} p_{\mathbf{k}}^v p_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^v \quad (3.5)$$

En conséquence de l'invariance par translation, à l'équilibre, lorsque les courants sont nuls, $C_{\mathbf{k}}^\alpha$ est une grandeur spatialement conservée, donc indépendante de \mathbf{k} .

Toute autre forme dérivée par une fonction f

$$J_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{a}}^\alpha = -S_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{a}}^\alpha \frac{\mathcal{D}_a C_{\mathbf{k}}^\alpha}{\mathcal{D}_a f(C_{\mathbf{k}}^\alpha)} \mathcal{D}_a f(C_{\mathbf{k}}^\alpha) \quad (3.6)$$

satisfait les mêmes propriétés. En particulier $f(u) = kT \ln u$ permet d'écrire le courant comme le produit d'une mobilité par le gradient discret de

$$\mu_{\mathbf{k}}^\alpha = kT \ln C_{\mathbf{k}}^\alpha \quad (3.7)$$

qui peut être assimilé à un *potentiel chimique* (et $C_{\mathbf{k}}^\alpha$ à une *activité*) :

$$\boxed{J_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^\alpha = -M_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^\alpha \mathcal{D}_a \mu_{\mathbf{k}}^\alpha} \quad (3.8)$$

avec

$$M_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^\alpha = \frac{\omega_0^\alpha}{kT} p_{\mathbf{k}}^v p_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^v \exp \frac{\mu_{\mathbf{k}}^\alpha + \mu_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^\alpha}{2kT} shc \frac{\mu_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^\alpha - \mu_{\mathbf{k}}^\alpha}{2kT} \quad (3.9)$$

en notant $shc(u) = \sinh(u)/u$ (fonction paire ayant l'allure d'un cosh) et le potentiel chimique

$$\mu_{\mathbf{k}}^\alpha = - \sum_{\mathbf{a}} \sum_{\beta} \varepsilon^{\alpha\beta} p_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^\alpha + kT \ln \frac{p_{\mathbf{k}}^\alpha}{p_{\mathbf{k}}^v} \quad (3.10)$$

somme d'un terme d'énergie d'interaction avec l'environnement et d'un terme entropique.

Dans le cas particulier simplifié où l'espèce α est seule en présence, on peut exprimer le courant de l'espèce α sur le lien $\{\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{a}\}$ en fonction du gradient de $p_{\mathbf{k}}^\alpha$

$$\boxed{J_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^\alpha = -D_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^\alpha \mathcal{D}_a p_{\mathbf{k}}^\alpha} \quad (3.11)$$

alors

$$D_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}} = S_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}} \frac{\mathcal{D}_a C_{\mathbf{k}}}{\mathcal{D}_a p_{\mathbf{k}}} \quad (3.12)$$

ceci permet d'écrire l'équation cinétique de champ moyen de la manière suivante

$$\frac{\partial p_{\mathbf{k}}}{\partial t} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{a}} \mathcal{D}_{-a} (D_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}} \mathcal{D}_a p_{\mathbf{k}}) \quad (3.13)$$

c'est à dire l'écriture discrète de $div(D(p)\mathbf{grad}p)$

Si on introduit le *coefficient d'activité* $\gamma_{\mathbf{k}}^\alpha = C_{\mathbf{k}}^\alpha / p_{\mathbf{k}}^\alpha$ (ce coefficient tend vers 1 à grande dilution), alors les trois écritures différentes de $J_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}$ permettent d'obtenir les relations :

$$\left\{ \begin{array}{l} M_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^\alpha = \frac{S_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^\alpha C_{\mathbf{k}}^\alpha}{kT} \\ D_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^\alpha = S_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^\alpha \gamma_{\mathbf{k}}^\alpha \left(1 + \frac{\mathcal{D}_a \ln \gamma_{\mathbf{k}}^\alpha}{\mathcal{D}_a \ln p_{\mathbf{k}}^\alpha} \right) \end{array} \right. \quad (3.14)$$

à partir des équations (3.12) et (3.9), en supposant que les grandeurs C et p varient peu d'un site à un site voisin (on remplace les \mathcal{D}_a par des différentielles).

En présence d'un champ

Les ions migrent sous l'effet du champ électrique : leur probabilité de saut (3.1) est modifiée par la présence d'un potentiel électrostatique variable dans l'espace. En présence d'un potentiel électrostatique non uniforme $V_{\mathbf{k}}^{\alpha}$, une espèce α chargée, de charge q^{α} , verra sa probabilité de saut $\omega_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^{\alpha}$ d'un site \mathbf{k} à un site $\mathbf{k} + \mathbf{a}$ (voisin ou non) corrigée d'un facteur multiplicatif

$$\exp [\beta q^{\alpha} (V_{\mathbf{k}} - V_{\mathbf{k}+\mathbf{a}/2})]$$

et si l'on pose $\beta q^{\alpha} V_{\mathbf{k}} = \phi_{\mathbf{k}}^{\alpha}$ (potentiel adimensionné) :

$$\tilde{\omega}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^{\alpha} = \omega_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^{\alpha} \exp (\phi_{\mathbf{k}}^{\alpha} - \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{a}/2}^{\alpha})$$

que l'on peut réécrire dans une approximation linéaire (cf. section 3.3.3 page 46)

$$\tilde{\omega}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^{\alpha} = \omega_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^{\alpha} \exp \frac{\phi_{\mathbf{k}}^{\alpha} - \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^{\alpha}}{2} \quad (3.15)$$

Nous reprenons la démarche et les notations de [2], les grandeurs étant modifiées par la présence du champ, étant simplement surmontées d'un tilde.

Avant l'hypothèse de champ moyen, le courant sur le lien $\{\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{a}\}$ pour l'espèce α s'écrit maintenant

$$\tilde{J}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^{\alpha} = \tilde{\omega}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^{\alpha} n_{\mathbf{k}}^{\alpha} n_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^v - \tilde{\omega}_{\mathbf{k}+\mathbf{a},\mathbf{k}}^{\alpha} n_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^{\alpha} n_{\mathbf{k}}^v \quad (3.16)$$

soit, d'après les équations (3.15) et (3.5)

$$\tilde{J}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^{\alpha} = -\exp \frac{\phi_{\mathbf{k}}^{\alpha} - \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^{\alpha}}{2} S_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^{\alpha} C_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^{\alpha} + \exp \frac{\phi_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^{\alpha} - \phi_{\mathbf{k}}^{\alpha}}{2} S_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^{\alpha} C_{\mathbf{k}}^{\alpha}$$

donc

$$\tilde{J}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^{\alpha} = -\tilde{S}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^{\alpha} (\tilde{C}_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^{\alpha} - \tilde{C}_{\mathbf{k}}^{\alpha}) \quad (3.17)$$

avec

$$\begin{cases} \tilde{S}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^{\alpha} = S_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^{\alpha} \exp \left(-\frac{\phi_{\mathbf{k}}^{\alpha} + \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^{\alpha}}{2} \right) \\ \tilde{C}_{\mathbf{k}}^{\alpha} = C_{\mathbf{k}}^{\alpha} \exp (\phi_{\mathbf{k}}^{\alpha}) \end{cases} \quad (3.18)$$

et de manière analogue à (3.8) :

$$\boxed{\tilde{J}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^{\alpha} = -\tilde{M}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^{\alpha} \mathcal{D}_a \tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^{\alpha}} \quad (3.19)$$

avec

$$\begin{aligned}\tilde{M}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^\alpha &= \tilde{S}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^\alpha \frac{\tilde{C}_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^\alpha - \tilde{C}_{\mathbf{k}}^\alpha}{\tilde{\mu}_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^\alpha - \tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^\alpha} \\ &= \tilde{S}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^\alpha \exp \left[\beta \frac{\tilde{\mu}_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^\alpha + \tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^\alpha}{2} \right] shc \left[\beta \frac{\tilde{\mu}_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^\alpha - \tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^\alpha}{2} \right]\end{aligned}$$

et

$$\tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^\alpha = kT \ln \tilde{C}_{\mathbf{k}}^\alpha$$

donc

$$\boxed{\tilde{M}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^\alpha = \frac{\omega_0^\alpha}{kT} p_{\mathbf{k}}^v p_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^v \exp \frac{\mu_{\mathbf{k}}^\alpha + \mu_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^\alpha}{2kT} shc \frac{\tilde{\mu}_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^\alpha - \tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^\alpha}{2kT}} \quad (3.20)$$

En comparant les mobilités obtenues en l'absence de champ 3.9 et en présence de champ (3.20), on remarque que :

- l'argument du shc, portant sur une *différence* de potentiel chimique, devient simplement une différence de potentiel électrochimique
- l'argument de l'exponentielle, une *somme* de potentiels chimiques, est inchangé.

Ceci était prévisible dans la mesure où le potentiel électrique est défini à une constante additive près, cette constante ne devant en rien modifier la mobilité.

Enfin $\tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^\alpha$ est le potentiel électrochimique de l'espèce α , c'est-à-dire le potentiel chimique (3.10), corrigé d'une contribution d'énergie électrique :

$$\boxed{\tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^\alpha = \mu_{\mathbf{k}}^\alpha + q^\alpha V_{\mathbf{k}}^\alpha} \quad (3.21)$$

Ainsi,

$$\tilde{M}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^\alpha = M_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^\alpha \frac{shc \left(\beta \left(\tilde{\mu}_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^\alpha - \tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^\alpha \right) / 2 \right)}{shc \left(\beta \left(\mu_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^\alpha - \mu_{\mathbf{k}}^\alpha \right) / 2 \right)} \quad (3.22)$$

3.2.2 Conséquences

Equilibre : relation de Boltzmann

A l'équilibre, où le courant $\tilde{J}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^\alpha$ est nul sur chaque lien $\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{a}$ et pour chaque espèce α , le potentiel électrochimique est uniforme

$$\tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^\alpha = \tilde{\mu}_0$$

(3.21) et (3.7) donnent la relation de Boltzmann en fonction de l'activité :

$$C_{\mathbf{k}}^{\alpha} \propto \exp(-\beta q^{\alpha} V_{\mathbf{k}}^{\alpha})$$

ou en fonction de la concentration (3.4)

$$p_{\mathbf{k}}^{\alpha} \propto p_{\mathbf{k}}^v \exp \left[-\beta \left(q^{\alpha} V_{\mathbf{k}}^{\alpha} - \sum_{\beta} \sum_{\mathbf{a}} \varepsilon^{\alpha\beta} p_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^{\beta} \right) \right] \quad (3.23)$$

Nous rappelons que les interactions de courte portée $\varepsilon^{\alpha\beta}$ sont autres que des interactions électrostatiques ion-ion, celles-ci étant incluses dans le potentiel électrostatique. Il est important de noter que même dans la limite $p_{\mathbf{k}}^{\alpha} \rightarrow 0$, on ne peut négliger le terme d'interaction non électrostatique devant celui d'énergie électrostatique.

Limite continue

Le courant de particule $\tilde{J}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^{\alpha}$ peut également s'écrire le courant, par la combinaison de (3.19) et (3.21)

$$\tilde{J}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^{\alpha} = -\tilde{M}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^{\alpha} (\mathcal{D}_{\mathbf{a}} kT \ln C_{\mathbf{k}}^{\alpha} + q^{\alpha} \mathcal{D}_{\mathbf{a}} V_{\mathbf{k}}^{\alpha})$$

et dans une zone où les *variations d'un site à l'autre sont faibles*, on peut faire l'approximation $\mathcal{D}_{\mathbf{a}} \ln C_{\mathbf{k}}^{\alpha} = (\mathcal{D}_{\mathbf{a}} C_{\mathbf{k}}^{\alpha}) / C_{\mathbf{k}}^{\alpha}$ et avec les équations 3.22, (3.14) et (3.5) :

$$\tilde{J}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^{\alpha} = -\frac{\omega_0^{\alpha}}{c_0^{\alpha}} p_{\mathbf{k}}^v p_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^v \frac{\text{shc}(\beta(\tilde{\mu}_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^{\alpha} - \tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^{\alpha})/2)}{\text{shc}(\beta(\mu_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^{\alpha} - \mu_{\mathbf{k}}^{\alpha})/2)} \left(\mathcal{D}_{\mathbf{a}} C_{\mathbf{k}}^{\alpha} + C_{\mathbf{k}}^{\alpha} \frac{q^{\alpha}}{kT} \mathcal{D}_{\mathbf{a}} V_{\mathbf{k}}^{\alpha} \right)$$

Or $\text{shc}(x) = 1 + x^2/3$ au voisinage de 0, donc *au premier ordre*,

$$\tilde{J}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^{\alpha} = -\frac{\omega_0^{\alpha}}{c_0^{\alpha}} p_{\mathbf{k}}^v p_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^v (\mathcal{D}_{\mathbf{a}} C_{\mathbf{k}}^{\alpha} + C_{\mathbf{k}}^{\alpha} \mathcal{D}_{\mathbf{a}} \phi_{\mathbf{k}}^{\alpha})$$

c'est-à-dire deux contributions découplées de diffusion et de migration.

Si de plus on suppose *la limite des faibles concentrations* soit $p_{\mathbf{k}}^{\alpha} \sim 0$, alors l'activité (3.4) s'écrit au premier ordre en $p_{\mathbf{k}}^{\alpha}$

$$C_{\mathbf{k}}^{\alpha} = c_0^{\alpha} \frac{p_{\mathbf{k}}^{\alpha}}{p_{\mathbf{k}}^v}$$

et

$$\tilde{J}_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{a}}^\alpha = -\omega_0^\alpha (\mathcal{D}_{\mathbf{a}} p_{\mathbf{k}}^\alpha + p_{\mathbf{k}}^\alpha \mathcal{D}_{\mathbf{a}} \phi_{\mathbf{k}}^\alpha)$$

soit la forme discrète de l'expression macroscopique classique $\mathbf{j} = -D(\nabla c - q\beta c \mathbf{E})$, avec le coefficient de diffusion $a^2 \omega_0^\alpha$.

3.3 Problème de Poisson

3.3.1 Introduction

Si l'on considère des espèces chargées à l'échelle microscopique, une première question se pose : les particules sont-elles ponctuelles, ou des sphères ? Pour éviter les divergences du potentiel qui surgissent inévitablement pour une charge ponctuelle, on suppose que les particules sont des sphères de diamètre caractéristique inférieur mais du même ordre que le pas du réseau a . La distribution (surfactive ou volumique) de la charge portée par une particule ne sera pas précisée.

Pourquoi un champ ?

Lorsqu'on s'intéresse au transport d'une espèce chargée, on doit considérer, outre les interactions à courte portée de type ion/dipôle, supposées limitées aux premiers voisins comme les interactions de Van der Waals entre les espèces neutres, l'interaction coulombienne avec toutes les autres particules chargées du système, cette interaction étant à longue portée.

Ainsi, en l'absence de bords, cette partie de l'énergie d'interaction d'une particule de l'espèce α située au site \mathbf{k} avec les charges $\left\{ n_{\mathbf{k}'}^\beta q^\beta \right\}_{\beta=\{+,-,e\}; \mathbf{k}' \neq \mathbf{k}}$ est

$$\frac{1}{4\pi\epsilon} \sum_{\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}} \sum_{\beta=\{+,-,e\}} \frac{q^\alpha n_{\mathbf{k}'}^\beta q^\beta}{|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|}$$

où ϵ est la permittivité du milieu. En isolant $q_{\mathbf{k}}^\alpha$ de l'expression précédente, cette énergie est le produit de la charge $q_{\mathbf{k}}^\alpha$ de la particule considérée par ce qu'on définit comme le potentiel

$$V_{\mathbf{k}} = \frac{1}{4\pi\epsilon} \sum_{\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}} \sum_{\beta=\{+,-,e\}} \frac{n_{\mathbf{k}'}^\beta q^\beta}{|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|} \quad (3.24)$$

créé en \mathbf{k} par les autres charges du système.

Or $\Delta(1/|\mathbf{k}|) = -4\pi\delta(|\mathbf{k}|)$ où Δ est l'opérateur laplacien et δ est une distribution, donc $V_{\mathbf{k}}$ est la solution en \mathbf{k} de l'équation de Poisson

$$\Delta V_{\mathbf{k}} = - \frac{\sum_{\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}} \sum_{\beta=\{+,-,e\}} n_{\mathbf{k}'}^{\beta} q^{\beta}}{\varepsilon}$$

où l'on reconnaît dans le second membre la densité de charges, la charge q^{α} en \mathbf{k} étant ôtée.

Dans notre problème, nous avons des conditions aux bords, périodiques dans un sens et fixes dans l'autre sens. Ce raisonnement reste valable mais la fonction élémentaire à considérer pour l'énergie d'interaction entre q^{α} en \mathbf{k} et q^{β} en \mathbf{k}' n'est plus $q^{\alpha}q^{\beta}/(4\pi\varepsilon|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|)$ mais $q^{\alpha}\mathcal{V}_{\mathbf{k}}^{\mathbf{k}'}$ où $\mathcal{V}_{\mathbf{k}}^{\mathbf{k}'}$ est le potentiel de Green (cf. Appendice C, équation 6.3.1 page 160, pour une définition du *potentiel* de Green).

Quel problème de Poisson ?

Dans le cas particulier des systèmes électrochimiques, on met en contact deux milieux conducteurs, de conductivités très différentes : l'électrode métallique et la solution électrolytique. Avant toute considération de champ moyen, on a deux milieux *distincts*, séparés par des interfaces métal/électrolyte au contour irrégulier. L'interface peut donc être représentée par une ligne (mathématique) : un point étant soit dans le métal, soit dans la solution. Dans le métal, la conductivité σ très élevée (l'hypothèse du métal parfait est la limite $\sigma \rightarrow \infty$), le temps de relaxation du conducteur $\tau \sim \epsilon/\sigma$, est donc très petit et comme chaque électrode est en contact avec un réservoir d'électrons à potentiel constant, un rapide mouvement des électrons annule le champ. Le potentiel est constant dans chaque électrode et égal à la valeur imposée à l'extrémité de l'électrode considérée.

Il suffira donc de résoudre l'équation de Poisson en se restreignant uniquement au domaine de la solution, c'est-à-dire avec comme seules sources de champ les charges ioniques. Ce problème d'apparence simple suppose néanmoins de résoudre une équation de Poisson dans un domaine de géométrie irrégulière, pour laquelle les méthodes spectrales ne s'appliquent pas.

Un second point de vue est d'étendre le problème de Poisson sur tout le système, cette fois-ci de géométrie simple, mais cela suppose de déterminer les charges électroniques présentes sur les sites métalliques voisins de la solution,

ces charges permettant justement de rendre le potentiel uniforme dans les électrodes. La difficulté est alors de calculer explicitement ces charges, ainsi une simplification consiste à introduire une espèce électronique très mobile.

3.3.2 Problème de Poisson et champ moyen

Dans la représentation de champ moyen décrite précédemment, les milieux électrolytique et métallique ne sont plus *distinctement séparés* (l'occupation d'un site par une espèce n'est plus 0 ou 1, mais $0 \leq p \leq 1$) : l'interface est diffuse sur plusieurs sites. Nous avons tout d'abord essayé d'étendre la première approche du problème de Poisson, en décomposant le système en une superposition d'états possibles pour lesquels la frontière est parfaitement définie, chacun de ces états étant assorti d'une probabilité (moyenne sur les échantillons). Cela nous a donc amené à reconsidérer avec plus de détails l'hypothèse de champ moyen.

Première approche et champ moyen : décomposition

On restreint le problème au cas unidimensionnel (N sites), le cas à deux dimension pouvant être considéré comme localement à une dimension orthogonalement à l'interface, si le rayon de courbure est très supérieur à la distance caractéristique de variation du potentiel à l'interface (la longueur de Debye). Que signifie un profil métallique qui a l'allure de la figure 3.2 ? une première approche consiste à *décomposer* ce profil continu en un ensemble de profils rectangulaires possibles assortis des probabilités respectives g_m où m est l'indice de la frontière du profil rectangulaire (cf. figure 3.3).

Il faut avoir

$$\sum_{m=0}^{N-1} g_m = 1 .$$

Ce profil rectangulaire étant le plus probable et ceux plus avancés ou plus reculés l'étant moins. On montre alors que (cf. Appendice A)

$$g_m = p_m^0 - p_{m-1}^0$$

c'est-à-dire la dérivée discrète du profil métallique, et l'équation de Poisson s'écrit alors, en une dimension

$$(\Delta V)_k = p_k^- - p_k^+ + g_k \sigma_k$$

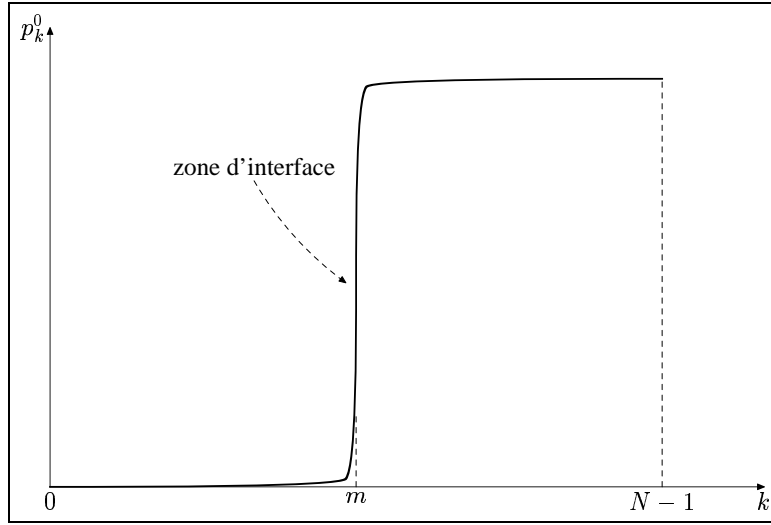


FIG. 3.2 – exemple de profil continu d’une électrode unidimensionnelle. Cette courbe a son point d’inflexion en m .

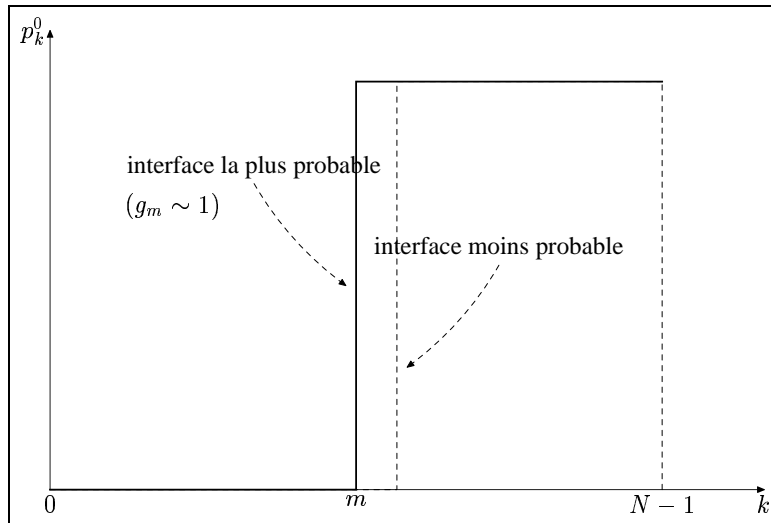


FIG. 3.3 – profils rectangulaires possibles assortis d’une probabilité : l’interface rectangulaire passant par m est la plus probable.

où σ_k est la charge de surface dans le métal, si la frontière est en k .

En théorie, il faut calculer σ_k pour toutes les frontières mais en pratique, on se limite à un calcul pour la frontière la plus probable, c'est-à-dire celle du milieu de l'interface.

Le terme lié au champ moyen est le second terme $g_k \sigma_k$, c'est-à-dire de la forme $\nabla p \nabla V$. Cette modélisation est plus appropriée à un modèle de type champ de phase.

Remarque

Pour généraliser au cas à deux dimensions, seul le second terme pose problème : peut-on le remplacer par $\|\nabla g\|_2 \sigma$ où σ est la charge surfacique pour la surface la plus probable ? Cette première approche se révèle assez pénible à établir en deux dimensions, à moins de supposer que la courbure de la surface est assez grande pour pouvoir considérer le problème comme localement 1D. Par contre, l'existence d'un transfert électronique aux interfaces rend l'introduction d'une espèce électronique intéressante.

Seconde approche et champ moyen

On considère la seconde approche du problème de Poisson, ce qui implique d'introduire une nouvelle espèce électronique très mobile, venant de réservoirs d'électrons à potentiel fixé, avec lesquels chaque électrode est en contact.

L'espèce électronique sera introduite dans le chapitre suivant, avec son équation cinétique, nous supposons donc connaître en chaque site \mathbf{k} la concentration d'excès $p_{\mathbf{k}}^e$ (algébrique) de charge électronique. L'équation de Poisson en champ moyen est alors simplement l'équation (3.24) où l'on applique l'hypothèse de champ moyen ($\Delta_{\mathbf{a}}$ est le laplacien discret)

$$\Delta_{\mathbf{a}} V_{\mathbf{k}} = - \frac{\sum_{\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}} \sum_{\beta=\{+,-,e\}} p_{\mathbf{k}'}^{\beta} q^{\beta}}{\epsilon} \quad (3.25)$$

pour tous les sites du système, avec les conditions périodiques dans la direction parallèle aux électrodes et des conditions fixes $V_{\mathbf{k}} = V_{C/\mathcal{A}}$, le long des électrodes.

Dans l'équation de Poisson (3.25), on a ôté les charges présentes en \mathbf{k} , cette équation de Poisson ne permet donc que de calculer le potentiel au site \mathbf{k} . Cependant, l'unique équation de Poisson

$$\Delta \mathcal{V}_{\mathbf{k}} = - \frac{\sum_{\mathbf{k}'} \sum_{\beta=\{+,-,e\}} p_{\mathbf{k}'}^{\beta} q^{\beta}}{\epsilon} \quad (3.26)$$

permettant de trouver le potentiel $\mathcal{V}_{\mathbf{k}}$ créé par *toutes les charges* en n'importe *quel site*, permet d'obtenir $V_{\mathbf{k}}$ en soustrayant le potentiel $\mathcal{V}_{\mathbf{k}}^{\mathbf{k}}$ produit par la charge en \mathbf{k} au site \mathbf{k} . Le potentiel $\mathcal{V}_{\mathbf{k}}^{\mathbf{k}'}$, créé par une charge $q_{\mathbf{k}'}$ au point \mathbf{k} est simplement le produit de $q_{\mathbf{k}'}/\epsilon$ ($q_{\mathbf{k}'} = \sum_{\beta=\{+,-,e\}} p_{\mathbf{k}'}^{\beta} q^{\beta}$ est la charge moyenne) par la fonction de Green $\mathcal{G}_{\mathbf{k}}^{\mathbf{k}'}$, (définie à l'appendice C, équation 6.3.1 page 160, pour une définition de la *fonction* de Green, à ne pas confondre avec le potentiel de Green).

3.3.3 Calcul de la barrière électrique

Le potentiel électrique intervient dans le transport des espèces chargées : la barrière qu'une telle particule doit franchir est modifiée d'un terme proportionnel à $V_{\mathbf{k}} - V_{\mathbf{k}+\mathbf{a}/2}$ (cf. 3.1). Or d'après ce qu'on vient de voir :

$$\begin{cases} V_{\mathbf{k}} = \mathcal{V}_{\mathbf{k}} - \mathcal{V}_{\mathbf{k}}^{\mathbf{k}} \\ V_{\mathbf{k}+\mathbf{a}/2} = \mathcal{V}_{\mathbf{k}+\mathbf{a}/2} - \mathcal{V}_{\mathbf{k}+\mathbf{a}/2}^{\mathbf{k}} \end{cases}$$

Donc le calcul de $V_{\mathbf{k}} - V_{\mathbf{k}+\mathbf{a}/2}$, seul $\mathcal{V}_{\mathbf{k}+\mathbf{a}/2}^{\mathbf{k}}$ pose problème. Pour le calculer de manière rigoureuse, il faudrait considérer un problème de Poisson avec une discrétisation deux fois plus fine. Pour éviter cela, on fait l'approximation suivante : le potentiel $V_{\mathbf{k}}^*$ obtenu en ôtant les charges en \mathbf{k} et $\mathbf{k} + \mathbf{a}$ (potentiel en \mathbf{k} dans la cavité créée) varie lentement entre les sites \mathbf{k} et $\mathbf{k} + \mathbf{a}$, donc

$$V_{\mathbf{k}+\mathbf{a}/2}^* = \frac{V_{\mathbf{k}}^* + V_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^*}{2} .$$

Or

$$\begin{cases} V_{\mathbf{k}}^* = \mathcal{V}_{\mathbf{k}} - \mathcal{V}_{\mathbf{k}}^{\mathbf{k}} - \mathcal{V}_{\mathbf{k}}^{\mathbf{k}+\mathbf{a}} \\ V_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^* = \mathcal{V}_{\mathbf{k}+\mathbf{a}/2} - \mathcal{V}_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^{\mathbf{k}+\mathbf{a}} - \mathcal{V}_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^{\mathbf{k}} \end{cases}$$

et

$$\mathcal{V}_{\mathbf{k}+\mathbf{a}/2} = V_{\mathbf{k}+\mathbf{a}/2}^* + \mathcal{V}_{\mathbf{k}+\mathbf{a}/2}^{\mathbf{k}} + \mathcal{V}_{\mathbf{k}+\mathbf{a}/2}^{\mathbf{k}+\mathbf{a}} ,$$

donc

$$V_{\mathbf{k}} - V_{\mathbf{k}+\mathbf{a}/2} = \mathcal{V}_{\mathbf{k}} - \mathcal{V}_{\mathbf{k}}^{\mathbf{k}} - \left(V_{\mathbf{k}+\mathbf{a}/2}^* + \mathcal{V}_{\mathbf{k}+\mathbf{a}/2}^{\mathbf{k}+\mathbf{a}} \right)$$

et après simplification :

$$V_{\mathbf{k}} - V_{\mathbf{k}+\mathbf{a}/2} = \frac{\mathcal{V}_{\mathbf{k}} - \mathcal{V}_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}}{2} - \frac{\mathcal{V}_{\mathbf{k}}^{\mathbf{k}} - \mathcal{V}_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^{\mathbf{k}}}{2} + \frac{\mathcal{V}_{\mathbf{k}}^{\mathbf{k}+\mathbf{a}} - 2\mathcal{V}_{\mathbf{k}+\mathbf{a}/2}^{\mathbf{k}+\mathbf{a}} + \mathcal{V}_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^{\mathbf{k}+\mathbf{a}}}{2}$$

ce qui se note également, en introduisant les champs électriques (la différence discrète porte uniquement sur l'indice) :

$$\mathcal{E}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}} = -\mathcal{D}_{\mathbf{a}}\mathcal{V}_{\mathbf{k}} \text{ et } \mathcal{E}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^{\mathbf{k}'} = -\mathcal{D}_{\mathbf{a}}\mathcal{V}_{\mathbf{k}}^{\mathbf{k}'},$$

$$V_{\mathbf{k}} - V_{\mathbf{k}+\mathbf{a}/2} = \frac{\mathcal{E}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}} - \mathcal{E}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^{\mathbf{k}} + \mathcal{E}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}/2}^{\mathbf{k}+\mathbf{a}} - \mathcal{E}_{\mathbf{k}+\mathbf{a}/2,\mathbf{k}+\mathbf{a}}^{\mathbf{k}+\mathbf{a}}}{2}$$

Donc la particule ressent le champ électrique global corrigé de champs locaux. Dans les calculs numériques, nous n'avons, pour commencer, considéré que le premier terme $\mathcal{E}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}/2$ soit $(\mathcal{V}_{\mathbf{k}} - \mathcal{V}_{\mathbf{k}+\mathbf{a}})/2$. Il aurait été intéressant de faire une estimation de l'erreur.

3.3.4 Permittivité

Dans notre modèle, la permittivité est supposée constante, par simplification. Or, la permittivité d'un milieu est la réponse de ce milieu à un champ électrique, elle est différente vers l'interface métal/électrolyte où le champ est intense au sein de la solution. En effet, le champ électrique intense présent à l'interface métal/électrolyte provoque une saturation diélectrique — les dipôles sont alignés, ce qui diminue la permittivité. Ceci implique notamment que lorsque les charges de surface sont importantes, donc loin du potentiel de charge nulle (pzc), la capacité de double couche diminue de manière importante ([3] p. 26).

3.4 Electrons

L'espèce électronique est introduite pour deux raisons ; tout d'abord comme un moyen de résoudre le problème de Poisson en champ moyen. De plus, il existe un transfert électronique à l'interface métal/électrolyte. La structure d'un métal peut être schématisée par un réseau d'ions positifs très peu mobiles (constitué par les noyaux atomiques entourés des électrons des couches

profondes) dans lequel baigne un gaz d'électrons de conduction pratiquement libres et indépendants les uns des autres. Les effets quantiques sont importants : on modélise donc les électrons comme un gaz de Fermions ([4] p. 22-27), pour le potentiel électrochimique duquel on établit une expression, qui sera utilisée pour l'équation de transport électronique ainsi que dans le terme de transfert électronique.

La concentration d'électrons libres dans un métal étant proche de 1 par atome de métal pour certains métaux (cas du lithium ou du cuivre par exemple), on devrait normalement introduire une espèce ionique et une espèce électronique, chacune étant de concentration à peu près égale à 1. Ceci n'est en fait pas nécessaire, il suffit d'introduire l'excès d'électrons par rapport à la neutralité du métal, cette grandeur étant algébrique.

3.4.1 Potentiel électrochimique hors-équilibre

Pour la modélisation du métal, on note p_0 la densité d'ions métalliques et d'électrons libres, correspondant à des densités de charges respectivement ep_0 et $-ep_0$. Un gaz quantique d'électrons libres dans un espace à 3 dimensions s'étudie par résolution de l'équation de Schrödinger d'une particule libre, et en remplissant les différents niveaux d'énergie obtenus en respectant le principe de Pauli. On trouve que le niveau le plus rempli correspond à l'énergie¹

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2 p_0)^{2/3} \quad (3.27)$$

dite énergie de Fermi : cette énergie de Fermi, au sens de la physique du solide, est la différence d'énergie entre le niveau d'énergie le plus bas et le plus haut à $kT = 0$, donc la référence d'énergie est celle du premier niveau peuplé. En électrochimie, les électrons étant extraits du métal au cours de la réaction de

¹En l'absence de champ, la densité d'états étant

$$D(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E}$$

Le nombre p_0 d'électrons par unité de volume vérifie

$$p_0 = \int_0^{E_F} D(E) dE = A E_F^{3/2} \quad \text{avec} \quad A = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2}$$

transfert électronique, nous choisissons comme référence le niveau de la solution loin de l'électrode, donc on ajoute à l'énergie de Fermi définie à l'équation (3.27) une énergie constante E_0 (négative) correspondant à la différence entre le plus bas niveau peuplé du métal et le niveau de la solution, loin de l'électrode

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2 p_0)^{2/3} + E_0 \quad (3.28)$$

On peut montrer ([5] p. 164) que le potentiel chimique μ^e d'un électron pour un métal *non polarisé*, correspondant à l'énergie qu'il faut fournir à un électron du haut de la bande de conduction pour l'amener de l'intérieur du métal à l'infini hors du métal est exactement l'énergie de Fermi (cette énergie est encore appelée *travail de sortie*) :

$$\mu^e = E_F .$$

Si l'on polarise l'électrode au potentiel V_0 (par rapport à un potentiel nul à l'infini dans une direction donnée), alors l'énergie à fournir à un électron du haut de la bande de conduction pour l'amener à l'infini dans cette direction est le potentiel électrochimique

$$\tilde{\mu}^e = \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2 p_0)^{2/3} + E_0 - eV_0 , \quad (3.29)$$

le second terme étant l'énergie électrostatique.

Cette formulation est une première approximation à deux égards :

- effet de la température : à kT différent du zéro absolu, une fraction d'électrons dépasse l'énergie de Fermi, cette fraction étant de l'ordre de T/T_F (la température de Fermi est définie par $E_F = kT_F$), le gain d'énergie moyen pour tout les électrons est de l'ordre de

$$\frac{T}{T_F} kT \quad (3.30)$$

quantité largement négligeable devant l'énergie de Fermi, pour la température ambiante. On négligera donc cette contribution.

- effet de la non-uniformité de la distribution des ions du métal, par exemple à une interface. Si la densité d'ions positifs du métal support est modifiée, alors le potentiel électrostatique $V_{\mathbf{k}}$ varie par rapport à V_0 d'une quantité algébrique $\delta V_{\mathbf{k}}$ et par conséquence, la densité électronique

p^e varie par rapport à p_0^e d'une quantité algébrique $\delta p_{\mathbf{k}}^e$. Pour estimer cet écart, nous nous plaçons dans le cadre de *l'approximation de Thomas-Fermi*² ([6] chap. 10), qui s'énonce ainsi : dans une région où la variation de potentiel électrostatique est $\delta V_{\mathbf{k}}$, la variation de concentration $\delta p_{\mathbf{k}}^e$ induite est telle que *le potentiel électrochimique*

$$\boxed{\tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^e(\delta p_{\mathbf{k}}^e, \delta V_{\mathbf{k}}) = \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2 (p_0^e + \delta p_{\mathbf{k}}^e))^{2/3} + E_0 - e(V_0 + \delta V_{\mathbf{k}})} \quad (3.31)$$

soit uniforme à l'équilibre, c'est-à-dire

$$\tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^e = \tilde{\mu}^e \quad (3.32)$$

La relation (3.31) nous définit le potentiel électrochimique d'un électron de conduction et la relation (3.32) montre qu'à l'équilibre les deux variables de $\tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^e$ sont liées par une relation ; cette relation prend une forme particulièrement simple si on suppose $\delta p_{\mathbf{k}}^e \ll p_0^e$, ce qui permet de linéariser (3.31) :

$$\delta p_{\mathbf{k}}^e = \frac{3p_0^e}{2E_F} e \delta V_{\mathbf{k}}$$

en utilisant (3.28) et (3.29). En utilisant la densité d'états $D(E)$ (cf. note) la relation précédente s'écrit :

$$\delta p_{\mathbf{k}}^e = D(E_F) e \delta V_{\mathbf{k}} \quad (3.33)$$

Cette équation a le statut équivalent de la condition d'équilibre de Boltzmann (cf. équation (3.23) page 40). La réponse électronique $\delta p_{\mathbf{k}}^e$ à la perturbation $\delta V_{\mathbf{k}}$ est un écrantage électrostatique. Pour obtenir la longueur caractéristique de ce phénomène, on associe l'équation de Poisson

$$\Delta \delta V_{\mathbf{k}} = \frac{e \delta p_{\mathbf{k}}^e}{\epsilon} \quad (3.34)$$

où ϵ est la permittivité du métal, avec (3.33) ce qui donne la longueur d'écrantage (indice s pour *screening*) de Thomas-Fermi

$$\lambda_s = \left(\frac{e^2 D(E_F)}{\epsilon} \right)^{-1/2} \quad (3.35)$$

²valable pour des potentiels électrostatiques variant lentement par rapport à la longueur d'onde Fermi λ_F ($\lambda_F = 2\pi\hbar/\sqrt{2mE_F}$)

En définitive, on prendra comme expression générale du *potentiel électrochimique hors-équilibre* de l'électron, la forme linéarisée de (3.31) :

$$\tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^e(\delta p_{\mathbf{k}}^e) = E_F - eV_0 - e\delta V_{\mathbf{k}} + \frac{\delta p_{\mathbf{k}}^e}{D(E_F)} \quad (3.36)$$

Cette expression rend compte de l'écrantage dans un métal lorsqu'il y a une perturbation inhomogène du potentiel, comme par exemple à la surface d'un conducteur, par la présence des deux derniers termes : à l'équilibre, ces deux termes doivent se compenser, à moins que la cinétique ne soit trop lente (cf. figures 3.6 et 3.7).

3.4.2 Cinétique

Courant électronique

Pour établir une équation cinétique sur les électrons, il faut définir le courant de particules électroniques. Connaissant l'expression du potentiel électrochimique hors-équilibre de l'espèce électronique (3.36), nous proposons un courant de diffusion d'électrons

$$\tilde{J}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^e = -\tilde{M}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^e \mathcal{D}_{\mathbf{a}} \tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^e \quad (3.37)$$

où $\tilde{M}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^e$ est une mobilité électronique sur le lien $\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{a}$.

Considérons par exemple une cellule électrochimique, avec un solvant sans électrolyte et une polarisation $V_C - V_A$ maintenue par un générateur de tension, à l'extérieur de la cellule. Si les deux électrodes sont du même métal, alors les origines en énergie sont les mêmes pour $\tilde{\mu}_C^e$ et $\tilde{\mu}_A^e$, alors on retrouve bien

$$\tilde{\mu}_C^e - \tilde{\mu}_A^e = -e(V_C - V_A) ,$$

et en particulier, si l'on provoque un court-circuit à l'intérieur de la cellule, $V_C - V_A < 0$ donc $\tilde{\mu}_C^e - \tilde{\mu}_A^e > 0$, et l'on obtient un transport d'électrons de la cathode à l'anode.

Mobilité électronique

Dans le présent modèle, les électrons, à la différence des autres particules considérées :

- n’interagissent pas entre eux ;
- ne s’excluent pas spatialement,

donc $\tilde{M}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^e$ aura une expression plus simple que les autres mobilités : dans le métal, elle sera prise constante, mais lorsque la concentration métallique devient inférieure à une certaine valeur critique p_c (type seuil de percolation), alors la mobilité doit devenir très faible. En d’autres termes, avant le champ moyen, un électron ne peut se déplacer qu’entre deux sites métalliques voisins \mathbf{k} et $\mathbf{k} + \mathbf{a}$, donc si $n_{\mathbf{k}}^0 = 1$ et $n_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^0 = 1$, donc la mobilité $\tilde{M}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^e$ s’écrit :

$$\tilde{M}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^e = \frac{\omega^e}{kT} n_{\mathbf{k}}^0 n_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^0 \quad (3.38)$$

où ω^e fixe l’échelle de temps du transport électronique.

Passons au champ moyen. En théorie, quelle que soit la signification physique retenue pour le champ moyen, la conduction est empêchée si le milieu ne percole pas. Sans introduire de seuil brutal, la conductivité doit chuter de manière très importante si le seuil de percolation est atteint.

Si l’on remplace simplement $n_{\mathbf{k}}^0$ par $p_{\mathbf{k}}^0$ dans l’équation (3.38), cette expression du courant mène à une concentration trop importante d’électrons au bout de l’électrode, où la concentration métallique est très faible : ainsi, on introduit une fonction f de type seuil continu, *i.e.* une fonction continue telle que $f(0) = 0$ et $f(1) = 1$, avec une variation rapide autour d’une certaine concentration critique p_c qui est en quelque sorte un seuil de percolation pour les électrons : pour $p > p_c$ on peut considérer que les atomes métalliques sont connectés, ces atomes faisant alors partie de l’électrode, pour le transport électronique et la transfert électronique.

Un choix possible pour f est une simple tangente hyperbolique

$$f(p) = \frac{\tanh[(p - p_c)/\xi] + \tanh[p_c/\xi]}{\tanh[(1 - p_c)/\xi] + \tanh[p_c/\xi]}. \quad (3.39)$$

où ξ est une largeur de transition entre les deux états.

En définitive, la mobilité électronique en champ moyen s’écrit

$$\boxed{\tilde{M}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^e = \frac{\omega^e f(p_{\mathbf{k}}^0) f(p_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^0)}{kT}} \quad (3.40)$$

Cette hypothèse supplémentaire est également utilisée pour le préfacteur du transfert électronique (cf. section 3.5.3, page 68)

Equation cinétique

On écrit simplement l'équation de conservation de la charge :

$$\frac{\partial \delta p_{\mathbf{k}}^e}{\partial t} = - \sum_{\mathbf{a}} \tilde{J}_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{a}}^e \quad (3.41)$$

où $\mathcal{D}_{\mathbf{a}} \tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^e$ donne un terme de migration et un terme de diffusion, qui à l'équilibre se compensent. En présence d'un transfert électronique, on rajoute à (3.41) le terme $\sum_{\mathbf{a}} \sigma_{\mathbf{k}\mathbf{k}+\mathbf{a}}$, correspondant aux courants électroniques associés.

3.4.3 Discussion du modèle

Potentiel de surface

Supposons un système avec deux électrodes dans la limite des phases pures et de l'interface infiniment mince (cf section 2.3.3 page 21), alors la mobilité est constante et non-nulle dans le métal et nulle dans la solution. Si l'on applique une différence de potentiel entre les deux électrodes, alors à l'équilibre il y a une courbure du potentiel aux voisinage des interfaces. Donc sur les sites métalliques voisins de la solution $\delta V_{\mathbf{k}} \neq 0$: à la cathode $\delta V_{\mathbf{k}} > 0$ et à l'anode $\delta V_{\mathbf{k}} < 0$, d'où des charges de surface $-e\delta p_{\mathbf{k}}^e = -e^2 D(E_F) \delta V_{\mathbf{k}}$. Il y a compensation des deux termes, mais chacun est non-nul :

- en terme de courant, cela veut dire qu'il y a au voisinage de l'électrode un courant de migration proportionnel à $-e\mathcal{D}_{\mathbf{a}}\delta V_{\mathbf{k}}$, et cette migration ne pouvant se poursuivre dans la solution, il naît un courant de diffusion $(\mathcal{D}_{\mathbf{a}}\delta p_{\mathbf{k}}^e)/D(E_F)$ qui s'oppose exactement.
- en termes de potentiel, cela signifie que le potentiel $V_{\mathbf{k}}$ sur les sites métalliques proches de la solution est différent d'une quantité $\delta V_{\mathbf{k}}$ du potentiel du coeur de l'électrode : à l'équilibre, cette différence est $p_{\mathbf{k}}^e/(eD(E_F))$. Ainsi, si l'on s'intéresse au *potentiel d'électrode*, qu'on peut définir (à une constante près) en électrochimie comme la différence entre le potentiel électrostatique du coeur du métal et le potentiel électrostatique du coeur de la solution V_S , alors son expression n'est pas $V_{\mathbf{k}} - V_S$, mais $V_{C/A} - V_S$ soit $(V_{\mathbf{k}} - \delta p_{\mathbf{k}}^e/(eD(E_F))) - V_S$.

Profil au voisinage de l'interface

Dans le coeur de l'électrode, une inhomogénéité de la densité électronique $\delta p_{\mathbf{k}}^e$ se traduit par une relaxation, que l'on peut obtenir avec (3.41)

$$\frac{\partial \delta p_{\mathbf{k}}^e}{\partial t} = - \sum_{\mathbf{a}} \tilde{J}_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{a}}^e$$

avec

$$\tilde{J}_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{a}}^e = -\frac{\omega^e}{kT} \left(-e \mathcal{D}_{\mathbf{a}} \delta V_{\mathbf{k}} + \frac{\mathcal{D}_{\mathbf{a}} \delta p_{\mathbf{k}}^e}{D(E_F)} \right)$$

et l'équation de Poisson discrétisée

$$- \sum_{\mathbf{a}} \mathcal{D}_{\mathbf{a}} \delta V_{\mathbf{k}} = \frac{-e \delta p_{\mathbf{k}}^e}{\epsilon}$$

soit

$$\frac{\partial \delta p_{\mathbf{k}}^e}{\partial t} = \frac{\omega^e}{kT} \left(-\frac{e^2 \delta p_{\mathbf{k}}^e}{\epsilon} + \frac{1}{D(E_F)} \sum_{\mathbf{a}} \mathcal{D}_{\mathbf{a}} \delta p_{\mathbf{k}}^e \right). \quad (3.42)$$

. Si on introduit le temps de relaxation du conducteur³ ($\omega^e e^2 / kT$ est la conductivité)

$$\tau_c = \frac{\epsilon kT}{e^2 \omega^e}$$

alors (3.42) s'écrit

$$\frac{\partial \delta p_{\mathbf{k}}^e}{\partial t} = -\frac{\delta p_{\mathbf{k}}^e}{\tau_c} + \frac{\lambda_s^2}{\tau_c} \sum_{\mathbf{a}} \mathcal{D}_{\mathbf{a}} \delta p_{\mathbf{k}}^e \quad (3.43)$$

donc l'inhomogénéité $\delta p_{\mathbf{k}}^e$ va disparaître en un temps caractéristique τ_c , si l'on considère la solution de l'équation (3.43) avec une condition de bord $\delta p_{\mathbf{k}}^e = 0$.

Recherchons maintenant l'équilibre électrostatique pour le système entier, dans le cas à une dimension et dans la limite continue (en gardant les mêmes notations, sauf pour la position : $\delta p_{\mathbf{k}}^e \rightarrow \delta p^e(x)$). L'équation (3.43) s'écrit alors

$$\lambda_s^2 (\delta p^e)''(x) = \delta p^e(x) \quad (3.44)$$

³obtenu généralement en combinant l'équation de Maxwell-Gauss $\text{div} E = \rho/\epsilon$ avec l'équation de conservation de la charge $\partial \rho / \partial t = \text{div} j$ et la loi d'Ohm $j = \sigma E$: on trouve $\tau = \epsilon / \sigma$

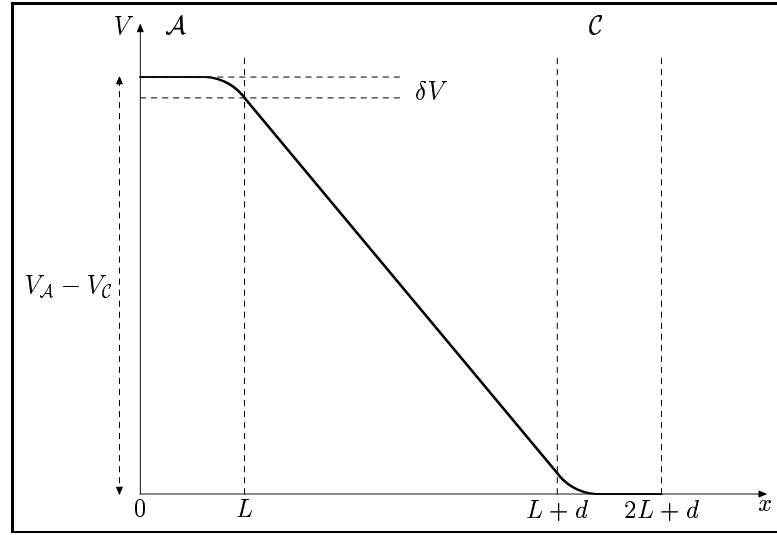


FIG. 3.4 – profil d'équilibre du potentiel électrostatique, en l'absence d'ions dans la solution. On observe à l'intérieur des électrodes l'écrantage du potentiel consécutif à la distribution des charges électroniques sur une largeur caractéristique λ_s .

avec comme condition aux limites pour l'anode de longueur L (d est la longueur de la zone électrolytique et $\delta V = V(0) - V(L)$, cf figure 3.4.3)

$$\int_{x=0}^{x=L} \frac{-e\delta p^e(x)}{\epsilon} = \frac{V_A - V_C - 2\delta V}{d} \quad (3.45)$$

qui est simplement l'intégration de la divergence du champ électrique sur l'électrode. La solution de (3.44) est représentée sur la figure 3.5.

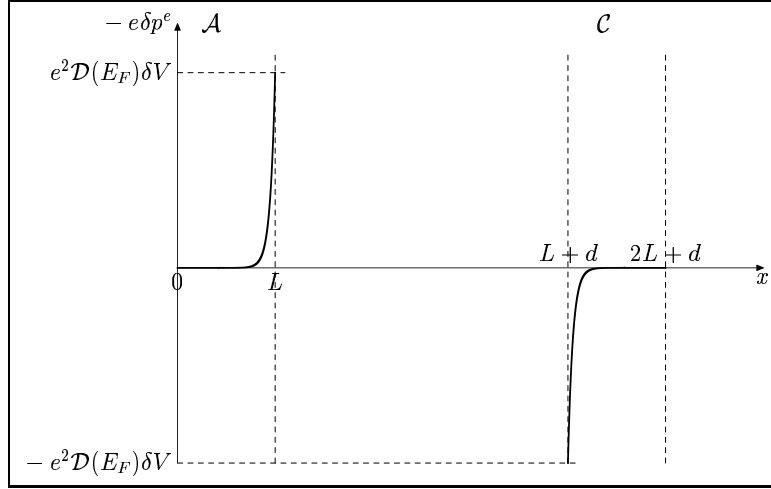


FIG. 3.5 – densité de charge électronique $-e\delta p^e$ dans les électrodes : on observe l'apparition d'une charge distribuée positive à l'anode et négative à la cathode. La fonction mathématique δp^e et la même que $V - V_{A/C}$.

La solution de (3.44) est

$$\delta p^e(x) = \delta p^e(L) \exp \frac{x-L}{\lambda_s}$$

où $\delta p^e(L)$ est déterminée par la condition limite (3.45)

$$\delta p^e(L) = \frac{\epsilon}{-e\lambda_s} \frac{1}{1 - \exp(-L/\lambda_s)} \frac{V_A - V_C - 2\delta V}{d}.$$

Dans la suite $L, d \gg \lambda_s$ ce qui autorise quelques simplifications. Il reste à déterminer δV . On sait que le potentiel $V(x)$ est relié à l'équilibre à $\delta p^e(x)$

par (anode)

$$V(x) - V_A = \frac{e\lambda_s^2}{\epsilon} \delta p^e(x) \quad (3.46)$$

donc δV est défini par l'équation

$$\delta V = \frac{\lambda_s}{d} (V_A - V_C - 2\delta V) \quad (3.47)$$

cette équation traduisant l'égalité des champs électriques à l'interface (égalité attendue, car il n'y a pas de charges de surface *au sens mathématique*, mais une charge de volume, donc pas de discontinuité du champ électrique).

Après simplification de (3.47) (comme $\lambda_s \ll d$, $\delta V \ll V_A - V_C$)

$$\delta V = \frac{\lambda_s}{d} (V_A - V_C) \quad (3.48)$$

Donc, à l'équilibre, la décroissance du potentiel de l'anode à partir d'une distance de quelques λ_s de l'interface est caractérisée par la même fonction mathématique que la densité de charges positive qui assure le potentiel uniforme dans l'anode (3.46).

Des équations (3.47) et (3.45), il vient

$$\left(1 - 2\frac{\lambda_s}{d}\right) (V_A - V_C) = \frac{d}{\epsilon} q_A$$

où $q_A = \int_{x=0}^{x=L} -e\delta p^e(x)$ (charge électrique portée par l'anode), d'où la capacité par unité de surface (comme on a une relation linéaire entre q_A et $V_A - V_C$, il est inutile de préciser s'il s'agit d'une capacité normale ou différentielle)

$$C = \frac{q_A}{V_A - V_C} = C_0 \left(1 - 2\frac{\lambda_s}{d}\right) \quad \text{avec} \quad C_0 = \frac{\epsilon}{d}$$

On trouve donc bien une correction négative à la capacité du condensateur plan, ce qui se comprend intuitivement : plus la charge électronique se distribue, à différence de potentiel donné, moins il se condense de charges, car le champ électrique est moins intense en tout point où se situent les charges distribuées, que dans le cas d'une distribution de Dirac à l'interface.

Nous nous sommes placés, au début de cette section, dans une limite particulière où la mobilité électronique est soit importante soit très faible, mais dans

le cas général, vers l'interface la mobilité électronique passe continuellement d'une valeur importante à une valeur très faible, donc à l'échelle de temps de l'expérience on obtient l'équilibre dans la zone où la mobilité est non-négligeable, c'est-à-dire dans les électrodes et l'essentiel des zones interfaciales. Il n'est plus aussi simple de relier les champs.

Exemples de profils d'équilibre

Le profil d'équilibre pour une électrode polarisée dans un milieu neutre dépend de la largeur de l'interface et du coefficient $D(E_F)$: en effet à l'équilibre, le courant électronique est nul, donc $\tilde{\mu}_k^e$ est uniforme (si la mobilité n'est nulle en aucun point), donc deux courants de type diffusif et migrationnel de même intensité s'opposent, et $D(E_F)$ règle le rapport des deux. Dans la limite de l'interface infiniment mince, on vérifie (cf. figure 3.6) que l'excès électronique et l'écart de potentiel satisfont bien à la relation $-e\delta p^e = -e^2\mathcal{D}(E_F)\delta V$ dans les électrodes (ici la cathode seulement, car le système est symétrique). Dans la zone de solution, la mobilité électronique est nulle, donc δp^e et δV ne sont plus reliés par la même relation. A l'équilibre, le transport électronique est *globalement* nul dans les électrodes, mais les deux contributions au transport électronique, de diffusion et de migration, ne sont pas nulles, mais se compensent (cf. fig. 3.7)

Dans le cas général, où l'interface est continue, on obtient à l'équilibre une distribution électronique distribuée autour de l'interface, qui raccorde le potentiel sans discontinuité de pente, ce qui correspond bien au comportement attendu.

Qualitativement, on observe que le potentiel décroît continûment de la valeur au sein du métal, vers la valeur au sein de la solution, comme dans les modèles de type jellium [3] (p. 28).

Comparaison avec le modèle de Jellium

Le modèle de Jellium [7] sépare les ions métalliques chargés positivement et les électrons chargés négativement, les premiers étant modélisés par une distribution fixe en forme de marche, et les seconds par un plasma quantique. La faible masse électronique permet d'obtenir une distribution électronique dans la solution au voisinage de l'électrode. En dehors de toute différence de potentiel appliqué, le métal est alors légèrement déficitaire en électrons, cette

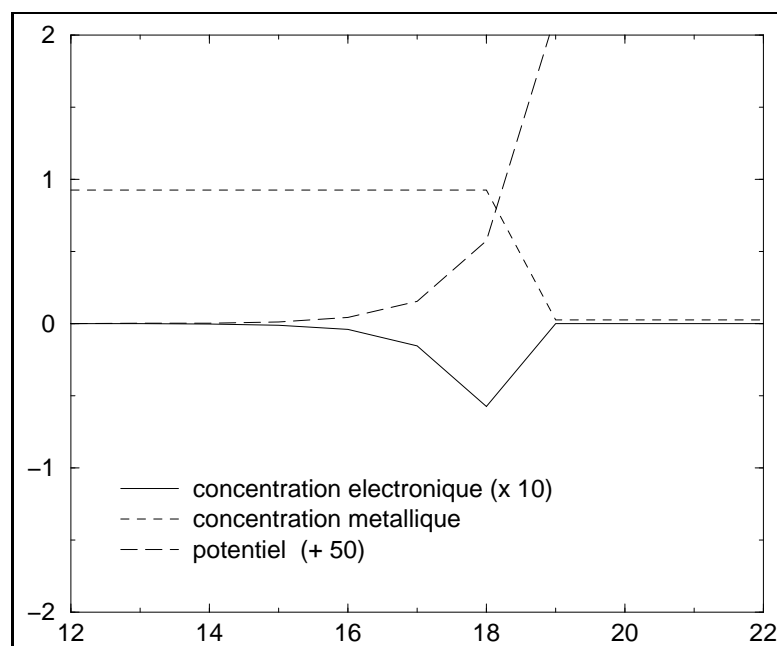


FIG. 3.6 – On vérifie, dans la limite de l'interface infiniment mince, que l'excès électronique et l'écart de potentiel satisfont bien à la relation $-e\delta p^e = -e^2\mathcal{D}(E_F)\delta V$ (expérience 802).

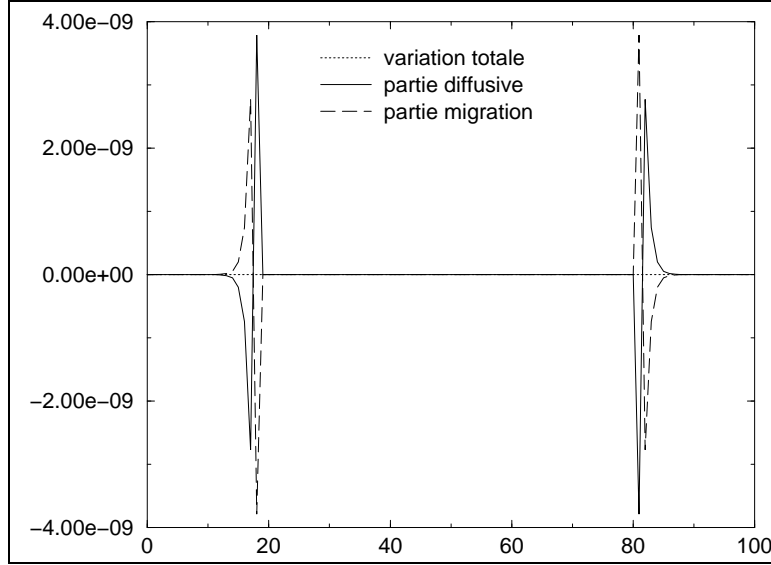


FIG. 3.7 – A l'équilibre, les deux contributions au transport électronique ne sont pas nulles, mais se compensent.

charge manquante étant localisée à l'extérieur du métal, sur une distance de l'ordre d'une fraction de nanomètre : ce dipôle de surface est responsable de l'apparition d'un potentiel de surface à l'équilibre.

La différence fondamentale avec notre modèle, pris dans la limite de l'interface raide, est la possibilité des électrons de *sortir* du métal. Nous pourrions également choisir une mobilité électronique non nulle entre le dernier site métallique et le premier site hors du métal.

En conséquence, notre modèle ne prend pas en compte le dipôle de surface qui apparaît en l'absence de différence de potentiel appliquée : pour une distribution $\rho(x)$ de charges électroniques dipolaire (ie $\int \rho(x) dx = 0$), le saut de potentiel est $\frac{1}{\epsilon} \int x \rho(x) dx$.

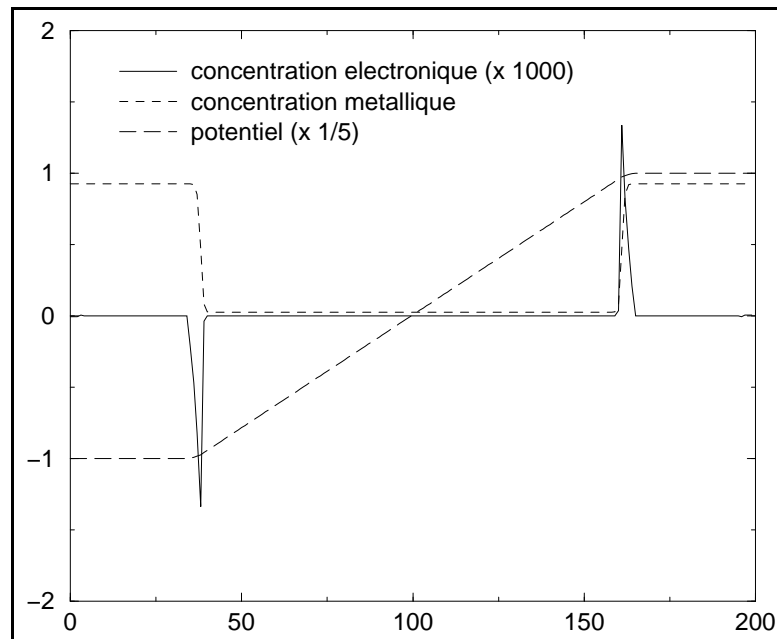


FIG. 3.8 – profils de l'excès de charges électroniques et du potentiel électrostatique, pour un profil métallique continu (expérience 670).

3.5 Transfert électronique

3.5.1 Equation microscopique du transfert électronique

Introduction

Le processus de transfert électronique dans les systèmes électrochimiques est généralement complexe, et seuls les transferts impliquant un électron externe sont bien compris sous l'angle microscopique. Il se produit alors en deux étapes : approche de l'espèce électroactive à quelques Angströms de la surface, où le transfert électronique par effet tunnel proprement dit peut avoir lieu, accompagné par la réorganisation de l'édifice ionique et de sa couche de solvation.

La première modélisation proposée est la loi *macroscopique* de Butler-Volmer, qui postule l'existence d'un complexe activé (Eyring) sur lequel on peut écrire une cinétique chimique (on passe à ce moment là du microscopique au macroscopique).

Cette loi peut être retrouvée comme une certaine limite de la théorie de Marcus [8], proposée dans le cadre de la mécanique statistique classique pour le transfert d'un électron de la couche externe, avec réorganisation de l'édifice. Lorsque l'énergie de réorganisation est grande devant la surtension (différence entre le potentiel de l'électrode par rapport à une référence donnée et le potentiel de l'électrode correspondant à un transfert globalement nul), alors on retrouve exactement la loi de Butler-Volmer.

Notons enfin que les réactions impliquant le transfert de plusieurs électrons de la couche externe ne peuvent simplement être dérivées du cas d'un électron. Dans cette approche préliminaire, ce cas n'est pas abordé.

Modélisation

Les modèles cités en introduction supposent que le transfert a lieu au voisinage d'une interface plane, alors que nous étudions des électrodes irrégulières, de taille caractéristique au moins égale à quelques dizaines de nanomètres, donc supérieure à la longueur de Fermi (0,5 nm) : il n'y a alors pas de phénomène d'écrantage. L'effet de l'irrégularité est alors essentiellement de modifier le nombre de voisins métalliques d'un site.

Dans le cadre de notre modèle de champ moyen, nous n'avons pas accès à une information subatomique, donc parmi les étapes présentées ci-dessus, nous

devons exclure les processus de réarrangement (ou en tenir compte phénoménologiquement). Nous supposons le transfert limité à un seul électron, et il est naturel dans notre modèle de chercher à l'exprimer uniquement en fonction des potentiels électrochimiques.

Ainsi, en considérant la transition entre les deux états :

$$(ox) \rightleftharpoons (red) \quad (3.49)$$

où :

— (ox) est l'état oxydé constitué de l'espèce oxydée M^+ en \mathbf{k} et d'un électron e en $\mathbf{k} + \mathbf{a}$;

— (red) est l'état réduit constitué de l'espèce réduite M^0 en \mathbf{k} .

Il est naturel d'écrire le courant microscopique lié à cette transition de la manière suivante :

$$\sigma_{\mathbf{k}+\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{k}}(\{V_{\mathbf{k}}\}) = \omega_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^* (\tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^+ + \tilde{\mu}_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^e - \tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^0)$$

où $\omega_{\mathbf{k}+\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{k}}^*$ est une grandeur à déterminer en comparant cette écriture avec la limite mésoscopique de Butler-Volmer. $\tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^\alpha$ est le potentiel électrochimique étudié précédemment, mais en introduisant n_α , le nombre algébrique de charges portées par l'espèce α , le potentiel électrochimique s'écrit $\tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^\alpha(V_{\mathbf{k}}) = \mu_{\mathbf{k}}^\alpha + n_\alpha e V_{\mathbf{k}}$, où $\mu_{\mathbf{k}}^\alpha$ est le potentiel chimique et e la valeur absolue de la charge d'un électron.

On sait que la partie chimique des potentiels électrochimiques est indépendante du potentiel électrostatique, c'est-à-dire $\mu_{\mathbf{k}}^\alpha$ ne dépend pas du champ $V_{\mathbf{k}}$; mais on suppose aussi que la constante $\omega_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^*$ satisfait cette propriété.

Alors à l'équilibre caractérisé par le champ $\{V_{\mathbf{k}}^0\}$

$$\sigma_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}(\{V_{\mathbf{k}}^0\}) = 0$$

donc

$$\tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^+(V_{\mathbf{k}}^0) + \tilde{\mu}_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^e(V_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^0) - \tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^0(V_{\mathbf{k}}^0) = 0$$

soit

$$\mu_{\mathbf{k}}^+ + E_F - \mu_{\mathbf{k}}^0 + e \left(n_+ V_{\mathbf{k}}^0 + n_e \left(V_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^0 - \frac{(p_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^e)^0}{eD(E_F)} \right) - n_0 V_{\mathbf{k}}^0 \right) = 0$$

On introduit la différence de potentiel :

$$\Phi_{\mathbf{k}+\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{k}} = V_{\mathbf{k}+\mathbf{a}} - \frac{p_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^e}{eD(E_F)} - V_{\mathbf{k}}$$

où (avant d'appliquer l'hypothèse de champ moyen) $\mathbf{k} + \mathbf{a}$ est sur l'électrode et \mathbf{k} dans l'électrolyte. $\Phi_{\mathbf{k}+\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{k}}$ est l'équivalent du potentiel d'électrode défini classiquement en électrochimie, dans la limite où l'interface est sur un seul site : en effet, la grandeur $\Phi_{\mathbf{k}+\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{k}}$ et le courant $\sigma_{\mathbf{k}+\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{k}}$ ne sont significatifs qu'autour de l'interface métal-électrolyte, et le potentiel d'électrode est la différence entre le potentiel du métal $V_{\mathbf{k}+\mathbf{a}} - p_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^e / (eD(E_F))$ et le potentiel de la solution $V_{\mathbf{k}}$ (à un potentiel de référence près). On peut exprimer $\sigma_{\mathbf{k}+\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{k}}$ comme une différence par rapport à la situation d'équilibre

$$\begin{aligned} \sigma_{\mathbf{k}+\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{k}}(\{V_{\mathbf{k}}\}, \{V_{\mathbf{k}}^0\}) &= \omega_{\mathbf{k}+\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{k}}^* (n_+ V_{\mathbf{k}} + n_e (V_{\mathbf{k}+\mathbf{a}} - p_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^e / (eD(E_F))) - n_0 V_{\mathbf{k}} \\ &\quad - (n_+ V_{\mathbf{k}}^0 + n_e (V_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^0 - (p_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^e)^0 / (eD(E_F))) - n_0 V_{\mathbf{k}}^0)) \end{aligned}$$

Or $n_0 = 0$ et $n_+ = -n_e = n$, d'où

$$\boxed{\sigma_{\mathbf{k}+\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{k}}(\Phi_{\mathbf{k}+\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{k}} - \Phi_{\mathbf{k}+\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{k}}^0) = -\omega_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{a}}^* n e (\Phi_{\mathbf{k}+\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{k}} - \Phi_{\mathbf{k}+\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{k}}^0)} \quad (3.50)$$

Dans l'équation (3.50), $\Phi_{\mathbf{k}+\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{k}} - \Phi_{\mathbf{k}+\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{k}}^0$ est l'analogie du *surtension en électrochimie*.

Pour comparer la relation (3.50) obtenue par notre approche avec l'équation de Butler-Volmer, nous rappelons comment celle-ci est obtenue – en empruntant les notations de [3].

Remarque sur le potentiel d'électrode : le potentiel d'électrode est généralement défini comme la différence entre le potentiel de l'intérieur (*inner potential*) du métal et le potentiel intérieur de la solution. Un point important, généralement laissé dans le flou, est de savoir à quelle distance de l'interface on considère le potentiel intérieur [9]. Du côté du métal, la densité de charges électroniques est confinée sur 0,1 nm soit sur le dernier site métallique, mais en revanche du côté de la solution, certains auteurs ([5] p. 267) préfèrent considérer une position dans la couche de Helmholtz (*outer Helmholtz plane* qui correspond à la distance minimale d'approche des ions solvatés), les autres auteurs choisissant soit le début de la couche diffuse, soit la fin de la couche diffuse. Nous suivons la première hypothèse, car elle correspond à une *vision plus microscopique du problème*. Dans notre modèle, si l'interface est très raide, c'est-à-dire $p_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^0 \sim 1$ et $p_{\mathbf{k}}^0 \sim 0$, alors $V_{\mathbf{k}+\mathbf{a}} - p_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^e / (eD(E_F))$ est le potentiel à l'intérieur du métal et $V_{\mathbf{k}}$ le potentiel dans la couche *compacte* de Helmholtz (juste contre l'électrode).

3.5.2 Equation de Butler-Volmer

Cette théorie suppose, lors de la réaction (3.49) entre les états oxydé et réduit, l'existence d'un état activé (exposant \ddagger), qui est le col sur le chemin réactionnel passant d'un état à l'autre (cf. par ex. [5] p. 35). Le passage du microscopique au macroscopique est effectué en supposant que tous passent par le col (cf. figure 3.9).

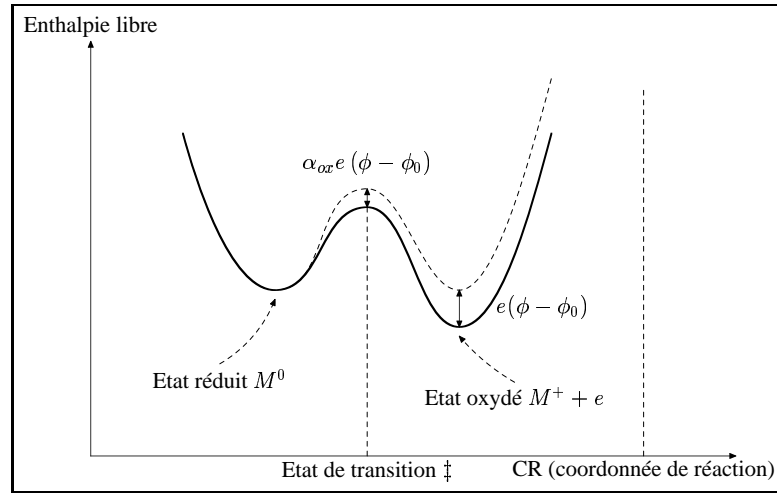
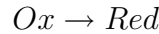
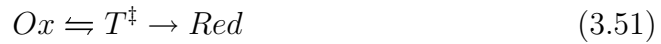


FIG. 3.9 – profil d'enthalpie libre le long du chemin réactionnel. Pour un potentiel d'électrode ϕ différent du potentiel d'équilibre ϕ_0 , la barrière d'oxydation varie, car l'état de transition porte la charge $\alpha_{ox}e$. Par contre, la variation de la barrière de réduction a deux contributions : la charge de l'état de transition, et celle de l'état oxydé.

Ainsi, en considérant par exemple le sens de l'oxydation de l'espèce dans l'état réduit



il existe un état de transition T^\ddagger , en équilibre à la concentration c^\ddagger avec l'état initial



cet état activé ayant alors une certaine probabilité ω^\ddagger de se décomposer pour donner le produit final, l'état réduit (le temps de résidence sur le col étant

d'autant plus court que sa courbure est grande). La cinétique de décomposition est alors $\omega^\ddagger c^\ddagger$, où c^\ddagger est relié à c_{ox} par l'équilibre de (3.51), et si l'on note $\Delta G_{red}(\phi)$ la barrière d'énergie entre ces deux états (on note ϕ le potentiel d'électrode) :

$$c^\ddagger = c_{ox} \exp[-\beta \Delta G_{ox}(\phi)]$$

alors la cinétique de réduction peut s'écrire $k_{red} c_{ox}$ où

$$k_{red} = A \exp[-\beta \Delta G_{red}(\phi)]$$

avec A une constante caractéristique de la réaction, dépendant notamment de ω^\ddagger .

Le bilan complet de la cinétique du transfert électronique est :

$$j = k_{ox} c_{red} - k_{red} c_{ox} \quad (3.52)$$

k_{ox} est la constante d'oxydation de l'espèce réduite, présente à la concentration c_{red} , avec

$$k_{ox} = A \exp[-\beta \Delta G_{ox}(\phi)] .$$

Autre expression de la loi de Butler-Volmer

A l'équilibre, pour un certain potentiel d'électrode ϕ_0 , le courant d'électrons j est nul, donc chacune des contributions est égale en valeur absolue à

$$j_0 = A c_{red} \exp(-\beta \Delta G_{ox}(\phi_0)) = A c_{ox} \exp(-\beta \Delta G_{red}(\phi_0)) \quad (3.53)$$

On peut alors écrire la loi de Butler-Volmer (3.52) comme une différence par rapport à cette situation d'équilibre :

$$j = j_0 \{ \exp[-\beta (\Delta G_{ox}(\phi) - \Delta G_{ox}(\phi_0))] - \exp[-\beta (\Delta G_{red}(\phi) - \Delta G_{red}(\phi_0))] \} \quad (3.54)$$

On doit alors comparer les barrières à l'équilibre avec celles hors d'équilibre.

De manière générale la barrière $\Delta G_{ox}(\phi)$ s'écrit

$$\Delta G_{ox}(\phi) = G^\ddagger(\phi) - G_{red}(\phi)$$

où $G^\ddagger(\phi)$ et $G_{red}(\phi)$ sont les enthalpies libres électrochimiques respectivement de l'état activé et de l'état réduit, ϕ est le potentiel d'électrode.

Si ϕ est proche de ϕ_0 , on peut développer (e est l'unité de charge positive) :

$$\Delta G_{ox}(\phi) = \Delta G_{ox}(\phi_0) + \alpha_{ox}e(\phi - \phi_0)$$

ce qui définit α_{ox} par :

$$\alpha_{ox} = \frac{1}{e} \frac{\partial}{\partial \phi} \Delta G_{ox}(\phi) \Big|_{\phi=\phi_0} \quad (3.55)$$

La barrière $\Delta G_{ox}(\phi)$ pour l'oxydation de l'espèce réduite varie en fonction de ϕ à cause de la charge portée par l'état de transition, comme l'indique la figure 3.9. En revanche, la variation de la barrière $\Delta G_{red}(\phi)$ pour la réduction de l'espèce oxydée varie à cause de la charge de l'état de transition, mais également par le fait que l'état oxydé (M^+, e) est constitué de deux particules chargées et ne ressentant pas le même potentiel (la différence entre ces deux potentiels est justement le potentiel d'électrode). Notre modèle microscopique précédent illustre bien ceci.

On définit de même

$$\Delta G_{red}(\phi) = \Delta G_{red}(\phi_0) - \alpha_{red}e(\phi - \phi_0)$$

avec

$$\alpha_{red} = -\frac{1}{e} \frac{\partial}{\partial \phi} \Delta G_{red}(\phi) \Big|_{\phi=\phi_0} . \quad (3.56)$$

Lorsque le potentiel d'électrode varie, seules les contributions électrostatiques font varier les deux barrières, d'une hauteur globale $e(\phi - \phi_0)$ puisque la différence de charges des deux états est e . La question est alors de savoir comment cette variation globale se répartit entre les deux barrières. Ceci dépend de la charge portée par l'état de transition : ainsi par exemple, si cette charge est proche de celle de l'état oxydé, ce qui revient à dire que l'état de transition est *plus semblable* de l'état oxydé que de l'état réduit, la barrière de réduction ne sera que peu changée par la variation de potentiel, mais la variation de barrière d'oxydation sera importante, soit $|\alpha_{ox}| \ll |\alpha_{red}|$ (cf (3.57)).

Les relations (3.55) et (3.56) permettent de calculer α_{ox} et α_{red}

$$e\alpha_{ox} = + \frac{\partial G^\ddagger(\phi)}{\partial \phi} - \frac{\partial G_{red}(\phi)}{\partial \phi}$$

avec

$$\frac{\partial G_{red}(\phi)}{\partial \phi} = \frac{G_{red}(\phi) - G_{red}(\phi_0)}{\phi - \phi_0} = 0$$

et

$$e\alpha_{red} = -\frac{\partial G^\ddagger(\phi)}{\partial \phi} + \frac{\partial G_{ox}(\phi)}{\partial \phi}$$

avec

$$\frac{\partial G_{ox}(\phi)}{\partial \phi} = \frac{G_{ox}(\phi) - G_{ox}(\phi_0)}{\phi - \phi_0} = e$$

donc

$$\begin{aligned}\alpha_{ox} &= \frac{1}{e} \frac{\partial G^\ddagger(\phi)}{\partial \phi} \\ \alpha_{red} &= 1 - \frac{1}{e} \frac{\partial G^\ddagger(\phi)}{\partial \phi}\end{aligned}$$

Comme $(\partial G^\ddagger(\phi)/\partial \phi)$ est la charge algébrique de l'état de transition, si l'on note n^\ddagger le nombre algébrique de charges porté par l'état de transition, alors

$$\begin{cases} \alpha_{ox} = n^\ddagger \\ \alpha_{red} = 1 - n^\ddagger \end{cases} \quad (3.57)$$

On peut maintenant simplifier l'équation (3.54) :

$$\boxed{j = j_0 \{ \exp[-\beta e \alpha_{ox}(\phi - \phi_0)] - \exp[\beta e \alpha_{red}(\phi - \phi_0)] \}} \quad (3.58)$$

et à l'ordre 1 :

$$j = -j_0 \beta e (\alpha_{ox} + \alpha_{red}) (\phi - \phi_0) = -j_0 \beta e (\phi - \phi_0) \quad (3.59)$$

3.5.3 Retour sur notre modèle du transfert électronique

Donc par comparaison de l'équation (3.59) avec avec (3.50), on voit que

$$\boxed{\omega_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{a}}^* = j_0 \beta}$$

où j_0 est le courant microscopique correspondant aux deux courants opposés qui donnent l'équilibre. Ce courant est la grandeur cinétique de transfert électronique : si j_0 est petit, alors la réaction est cinétiquement lente.

Dans notre modèle de champ moyen, ce terme de transfert est valable en tout point du système, contrairement à la réalité, où le transfert est localisé au voisinage immédiat des électrodes. Dans l'esprit avec lequel nous avons traité le

transport électronique, possible uniquement entre deux sites métalliques, nous posons ici que ce transfert a lieu entre deux sites \mathbf{k} appartenant à la solution et un site voisin $\mathbf{k} + \mathbf{a}$ appartenant à l'électrode : le transfert électronique s'effectuant par effet tunnel depuis l'électrode, celui-ci n'est probable qu'au voisinage immédiat de l'électrode [10]. D'où le préfacteur géométrique $(1 - n_{\mathbf{k}}^0) n_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^0$, ce qui donne en utilisant la fonction seuil (3.39) l'équation

$$\boxed{\sigma_{\mathbf{k}+\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{k}}(\{\phi_{\mathbf{k}}\}) = \beta j_0 (1 - f(p_{\mathbf{k}}^0)) f(p_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^0) (\tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^+ + \tilde{\mu}_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^e - \tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^0)} \quad (3.60)$$

Cette équation est analogue à l'équation de Butler-Volmer linéarisée, aussi ne choisissons-nous pas cette forme linéarisée, mais une forme qui donne (3.60) après linéarisation, c'est-à-dire par exemple :

$$\sigma_{\mathbf{k}+\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{k}}(\{V_{\mathbf{k}}\}) = \omega_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^* (g(\tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^+ + \tilde{\mu}_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^e) - g(\tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^0)) \quad (3.61)$$

où $g(u) = 1 + u$ lorsque $u \rightarrow 0$ et après avoir posé

$$\omega_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^* = j_0 (1 - f(p_{\mathbf{k}}^0)) f(p_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^0)$$

Si l'on choisit $g(u) = \exp u$, alors

$$\boxed{\sigma_{\mathbf{k}+\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{k}}(\{V_{\mathbf{k}}\}) = \omega_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^* (\exp \beta (\tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^+ + \tilde{\mu}_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^e) - \exp \beta \tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^0)} \quad (3.62)$$

Autres choix possibles

Si l'on réécrit (3.62) à partir de l'équilibre de transfert électronique, pour lequel $J_{\mathbf{k}+\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{k}}(\{V_{\mathbf{k}}^0\}) = 0$ c'est-à-dire

$$\mu_{\mathbf{k}}^+ + E_F - e\Phi_{\mathbf{k}+\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{k}}^0 = \mu_{\mathbf{k}}^0 \quad (3.63)$$

en introduisant dans l'équation (3.62) ainsi écrite :

$$\sigma_{\mathbf{k}+\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{k}}(\{V_{\mathbf{k}}\}) = \omega_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^* (\exp \beta (\mu_{\mathbf{k}}^+ + E_F - e\Phi_{\mathbf{k}+\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{k}}) - \exp \mu_{\mathbf{k}}^0)$$

la relation (3.63), il vient :

$$\sigma_{\mathbf{k}+\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{k}}(\{V_{\mathbf{k}}\}) = \omega_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^* \exp \mu_{\mathbf{k}}^0 (\exp -e\beta (\Phi_{\mathbf{k}+\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{k}} - \Phi_{\mathbf{k}+\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{k}}^0) - 1)$$

expression différente de (3.58). Si l'on veut une expression analogue à (3.58), il faut utiliser une autre forme que (3.61), comme par exemple :

$$\sigma_{\mathbf{k}+\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{k}}(\{V_{\mathbf{k}}\}) = \omega_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^* (g_1(\tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^+ + \tilde{\mu}_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^e - \tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^0) - g_2(\tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^+ + \tilde{\mu}_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^e - \tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^0))$$

avec $g_1 - g_2 \rightarrow 0$ si $u \rightarrow 0$ (même propriété que $g - 1$). Si l'on choisit $g_i(u) = \exp(\alpha_i u)$ avec $\alpha_1 - \alpha_2 = 1$ alors à l'équilibre pour $\{V_{\mathbf{k}}^0\}$

$$g_1(\tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^+ + \tilde{\mu}_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^e - \tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^0) = g_2(\tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^+ + \tilde{\mu}_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^e - \tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^0)$$

donc $\tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^+(V_{\mathbf{k}}^0) + \tilde{\mu}_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^e(p_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^e, V_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^0) - \tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^0 = 0$. Le courant $J_{\mathbf{k}+\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{k}}(\{V_{\mathbf{k}}\})$ s'écrit cette fois-ci

$$\begin{aligned} \sigma_{\mathbf{k}+\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{k}}(\{V_{\mathbf{k}}\}) &= \omega_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{a}}^* [\exp(-e\alpha_1\beta(\Phi_{\mathbf{k}+\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{k}} - \Phi_{\mathbf{k}+\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{k}}^0)) \\ &\quad - \exp(-e\alpha_2\beta(\Phi_{\mathbf{k}+\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{k}} - \Phi_{\mathbf{k}+\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{k}}^0))] \end{aligned}$$

avec $\alpha_1 - \alpha_2 = 1$. Cette relation est bien l'analogue de (3.58), avec $\alpha_1 = \alpha_{ox}$ et $\alpha_2 = -\alpha_{red}$.

Pour les calculs numériques, on utilise l'expression (3.62) pour le transfert électronique.

3.5.4 Equation de Nernst

Quelle que soit la modélisation employée pour la cinétique de transfert électronique, celui-ci est une fonction de $\tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^+ + \tilde{\mu}_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^e - \tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^0$, et s'annule si

$$\tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^+ + \tilde{\mu}_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^e - \tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^0 = 0 \quad (3.64)$$

ce qui correspond à l'équilibre. On peut ainsi déduire l'équation de Nernst.

Si l'on introduit le potentiel d'électrode $\Phi_{\mathbf{k}+\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{k}}$ dans (3.64) alors $-e\Phi_{\mathbf{k}+\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{k}} + \mu_{\mathbf{k}}^+ + E_F = \mu_{\mathbf{k}}^0$. Or $\mu_{\mathbf{k}}^+ = kT \ln C_{\mathbf{k}}^+$ donc le potentiel d'électrode à l'équilibre est

$$\Phi_{\mathbf{k}+\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{k}} = E_F + kT \ln \frac{C_{\mathbf{k}}^+}{C_{\mathbf{k}}^0}$$

L'équation de Nernst, telle qu'obtenue expérimentalement, s'exprime généralement pour un couple rédox donné, par rapport à un autre couple donné (une électrode de référence) et à courant nul. Ici, nous accédons à une équation de Nernst pour l'interface uniquement (*i.e.* sans aucune différence de potentiel interfaciale autre que celle de l'interface métal/électrolyte). Pour cette raison, et parce que notre modèle de l'interface métal/électrolyte – en comparaison du modèle de Jellium (cf. [7]), ne présente pas de dipôle électronique de surface

en l'absence de différence de potentiel appliquée, le potentiel de charge nulle (pzc) est nul. Donc,

$$\Phi_{\mathbf{k}+\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{k}}^{pzc} = E_F + kT \ln \frac{C_{\mathbf{k}}^{+,pzc}}{C_{\mathbf{k}}^{0,pzc}} = 0$$

ce qui permet d'exprimer l'équation de Nernst par rapport au pzc

$$\Phi_{\mathbf{k}+\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{k}} = kT \ln \frac{C_{\mathbf{k}}^{+} C_{\mathbf{k}}^{0,pzc}}{C_{\mathbf{k}}^{+,pzc} C_{\mathbf{k}}^0}$$

3.6 Fonctions thermodynamiques

3.6.1 Introduction (rappels)

La présence d'espèces chargées porte atteinte aux fondements même de la thermodynamique. En effet, l'interaction coulombienne étant une interaction à longue portée, l'énergie d'interaction interparticulaire dépend de manière importante de la taille du système. De manière générale, il y a perte d'extensivité (respectivement d'intensivité) pour les grandeurs thermodynamiques. Si le système est globalement neutre (électrolyte) *le phénomène d'écrantage* limite dans les sommations la portée des interactions, d'autant plus que le système est concentré. Il est dans ce cas possible de construire une thermodynamique, avec des corrections qui dépendent de la force ionique en des exposants rationnels, et finalement la perte d'extensivité (resp. intensivité) pour les grandeurs thermodynamiques extensives (resp. intensives) est limitée aux corrections.

Potentiel thermodynamique

Nous souhaitons établir l'expression, dans le cadre de notre modèle, des potentiels thermodynamiques dans le cas d'une espèce chargée, électronique ou non, dans un potentiel extérieur ou intérieur et pour un système fermé ou en contact avec un réservoir de particules. Nous rappelons quelques cas d'étude courants :

- un *système fermé et chargé*, globalement neutre, ne subissant pas de potentiel extérieur, alors la différence par rapport à un système neutre est dans l'écriture de l'énergie d'interaction d'une particule avec le reste du système, par l'intermédiaire d'un potentiel écranté. L'énergie libre

d'un tel système s'exprime alors avec les mêmes paramètres extérieurs qu'en l'absence de charges, c'est-à-dire la température T , le volume v et les concentrations ;

- un *système fermé à interaction à courte portée, dans un champ extérieur* par exemple gravitationnel ([11], complément V.B), indépendant du temps, dérivant d'une énergie potentielle $\Phi(\mathbf{r})$, ne modifiant pas les interactions interparticulaires et ne variant de façon appréciable qu'à l'échelle macroscopique, alors il est possible d'étendre les concepts thermodynamiques avec une dépendance spatiale. La correction à l'énergie libre est $\Phi(\mathbf{r})$;
- un système de type condensateur, constitué de deux parties métalliques complètement isolées. L'énergie interne contient l'énergie électrostatique de constitution du système en apportant les charges depuis l'infini, jusqu'à leur position définitive. Les paramètres extérieurs de ce problème sont les charges Q_1 et Q_2 portées par les deux conducteurs et le *potentiel thermodynamique* est

$$\Phi(Q_1, Q_2) = \frac{Q_1 V_1 + Q_2 V_2}{2} .$$

Si l'on modifie le système en reliant les conducteurs à des réservoirs d'électrons à potentiel fixé, les nouveaux paramètres extérieurs sont maintenant les potentiels V_1 et V_2 des conducteurs. *Le nouveau potentiel thermodynamique*⁴ associé est alors obtenu à partir de celui du premier cas par une transformation de Legendre sur Q_i et V_i :

$$\Psi(Q_1, Q_2) = \Phi(Q_1, Q_2) - Q_1 V_1 - Q_2 V_2 = -\frac{Q_1 V_1 + Q_2 V_2}{2}$$

Potentiel extérieur ou intérieur ?

Les exemples précédents introduisent deux types d'énergies :

— celle correspondant à un potentiel extérieur, c'est-à-dire un champ créé par des charges extérieures au système : l'énergie d'une particule de charge q dans un champ extérieur V^{ext} est qV^{ext} ;

⁴on peut vérifier facilement avec des exemples très simples que Φ et Ψ ont les caractéristiques d'un potentiel thermodynamique, i.e. que cette grandeur décroît si le système évolue. Par exemple, un condensateur qui se charge sous une différence de potentiel verra une densité de charges positives augmenter sur l'armature de plus haut potentiel.

— celle correspondant à un potentiel intérieur V^{int} , c'est-à-dire créé par les particules intérieures au système : l'énergie est alors $qV^{int}/2$.

La différence entre ces deux énergies réside dans le fait que V^{int} varie au cours du processus de construction du système. Il est important pour obtenir des expressions des contributions électrostatiques aux potentiels thermodynamiques.

Dans un système électrochimique donné, la décomposition du potentiel électrostatique en deux potentiels *extérieur* et *intérieur* dépend de ce qu'on considère comme système thermodynamique :

— si l'on considère seulement l'électrolyte, alors $V_{\mathbf{k}}^{ext}$ est le potentiel créé par les deux électrodes (d'une interface solide/solution à l'autre) et $V_{\mathbf{k}}^{int}$ le potentiel créé par les charges électrolytiques ;

— si l'on considère l'électrolyte et les deux électrodes, alors $V_{\mathbf{k}}^{ext}$ est le potentiel créé par les extrémités des électrodes et $V_{\mathbf{k}}^{int}$ le potentiel créé par les charges électrolytiques et les électrons du métal.

Exprimons, en considérant par exemple le second cas, ces deux contributions. Le problème de Poisson étant

$$\Delta_{\mathbf{a}} V_{\mathbf{k}} = - \frac{\sum_{\alpha=e,+, -} q^{\alpha} p_{\mathbf{k}}^{\alpha}}{\epsilon} \quad (3.65)$$

avec des conditions $V_{(i,0)} = V_{\mathcal{A}}$ et $V_{(i,n-1)} = V_{\mathcal{C}}$ sur les deux frontières et périodique dans l'autre sens, alors $V_{\mathbf{k}}^{ext}$ est la solution de l'équation de Poisson (3.65) sans sources et avec les mêmes conditions aux limites et $V_{\mathbf{k}}^{int}$ est la somme de tous les potentiels $\sum_{\alpha=e,+, -} q^{\alpha} p_{\mathbf{k}'}^{\alpha} G_{\mathbf{k}}^{\mathbf{k}'}/\epsilon$ créée par la charge $\sum_{\alpha=e,+, -} q^{\alpha} p_{\mathbf{k}'}^{\alpha}$, où $G_{\mathbf{k}}^{\mathbf{k}'}$ est la fonction de Green, définie à l'appendice C (équation 6.3.1 page 160).

Alors

$$V_{\mathbf{k}} = V_{\mathbf{k}}^{ext} + \sum_{\mathbf{k}'} \sum_{\alpha=e,+, -} q^{\alpha} p_{\mathbf{k}'}^{\alpha} G_{\mathbf{k}}^{\mathbf{k}'} \quad (3.66)$$

Notons que la contribution de la charge $q_{\mathbf{k}'}^{\alpha}$ au potentiel $V_{\mathbf{k}}^{int}$ au site $\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}$ n'est pas simplement la loi de Coulomb, mais la fonction de Green avec les conditions aux limites (potentiel imposé dans une direction et périodique dans l'autre) : la différence entre ces deux solutions étant les charges électroniques miroirs qui apparaissent dans les électrodes.

3.6.2 Système fermé : énergie libre électrochimique

On se limite dans ce paragraphe à l'étude des espèces différentes de l'espèce électronique. On considère donc un système fermé de particules chargées, soumises à un champ. L'ensemble thermodynamique d'étude est l'ensemble canonique et les *paramètres extérieurs* sont le volume v , la température T , les champs de concentration $p_{\mathbf{k}}^{\alpha}$ (attention : le champ de potentiel n'est pas un paramètre extérieur). On cherche à déduire à partir de l'expression du potentiel électrochimique $\tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^{\alpha}$, à l'instar d'une espèce neutre [1], une énergie libre électrochimique $\tilde{F}(T, v, p_{\mathbf{k}}^{\alpha})$ telle que pour tout \mathbf{k}, α

$$\tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^{\alpha} = \left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial p_{\mathbf{k}}^{\alpha}} \right)_{T, v, p_{\mathbf{k}}^{\beta}} \quad (3.67)$$

Expression générale de l'énergie libre

Or $\tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^{\alpha} = \mu_{\mathbf{k}}^{\alpha} + q^{\alpha} V_{\mathbf{k}}$ donc si l'on note $\tilde{F} = F + F^{ex}$ où F^{ex} est la correction d'excès liée à $q^{\alpha} V_{\mathbf{k}}$, alors il faut intégrer le système pour tout \mathbf{k}, α

$$q^{\alpha} V_{\mathbf{k}} = \left(\frac{\partial F^{ex}}{\partial p_{\mathbf{k}}^{\alpha}} \right)_{T, v, p_{\mathbf{k}}^{\beta}}. \quad (3.68)$$

On vérifie que

$$\frac{\partial F^{ex}}{\partial p_{\mathbf{k}'}^{\beta} \partial p_{\mathbf{k}}^{\alpha}} = \frac{\partial F^{ex}}{\partial p_{\mathbf{k}}^{\alpha} \partial p_{\mathbf{k}'}^{\beta}} \quad (3.69)$$

car d'après (3.66) ceci est équivalent à

$$G_{\mathbf{k}}^{\mathbf{k}'} = G_{\mathbf{k}'}^{\mathbf{k}}$$

ce qui est une propriété générale des fonctions de Green [12]

Donc le système (3.68) s'écrit, compte tenu de (3.66) et (3.69)

$$\forall \mathbf{k}, \alpha \quad \frac{\partial F^{ex}}{\partial p_{\mathbf{k}}^{\alpha}} = q^{\alpha} V_{\mathbf{k}}^{ext} + \sum_{\mathbf{k}'} \sum_{\beta=e,+, -} q^{\alpha} q^{\beta} G_{\mathbf{k}}^{\mathbf{k}'} p_{\mathbf{k}'}^{\beta}$$

ce qui s'intègre en

$$F^{ex} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha} q^{\alpha} p_{\mathbf{k}}^{\alpha} V_{\mathbf{k}}^{ext} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} q^{\alpha} q^{\beta} G_{\mathbf{k}}^{\mathbf{k}'} p_{\mathbf{k}}^{\alpha} p_{\mathbf{k}'}^{\beta} \quad (3.70)$$

On peut donc proposer comme énergie libre [1] :

$$\tilde{F} = \sum_{\mathbf{k}} \left\{ \sum_{\mathbf{a}} \left(\sum_{\beta} \sum_{\alpha} \frac{\varepsilon^{\alpha\beta}}{4} \mathcal{D}_{\mathbf{a}} p_{\mathbf{k}}^{\alpha} \mathcal{D}_{\mathbf{a}} p_{\mathbf{k}}^{\beta} \right) + f(\{p_{\mathbf{k}}^{\alpha}\}_{\alpha}, T) \right\} + F^{ex} \quad (3.71)$$

avec

$$f(\{p_{\mathbf{k}}^{\alpha}\}_{\alpha}, T) = -\frac{z}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \varepsilon^{\alpha\beta} p_{\mathbf{k}}^{\alpha} p_{\mathbf{k}}^{\beta} + kT \left(\sum_{\alpha} p_{\mathbf{k}}^{\alpha} \ln p_{\mathbf{k}}^{\alpha} + p_{\mathbf{k}}^v \ln p_{\mathbf{k}}^v \right) \quad (3.72)$$

et F^{ex} défini par (3.70).

F est l'énergie libre en l'absence de champ, qui est une fonctionnelle discrétisée de Ginzburg-Landau (cf. [1]).

Energie libre à l'équilibre

La correction F^{ex} peut prendre à l'équilibre une expression plus simple. En effet, sous les conditions de l'hypothèse de Boltzmann il existe la relation simple entre $V_{\mathbf{k}}$ et les concentrations $p_{\mathbf{k}}^{\alpha}$ (après linéarisation)

$$V_{\mathbf{k}} = -\frac{e\lambda_D^2}{\epsilon} (p_{\mathbf{k}}^+ - p_{\mathbf{k}}^-)$$

donc

$$F^{ex} = -\frac{e^2 \lambda_D^2}{2\epsilon} (p_{\mathbf{k}}^+ - p_{\mathbf{k}}^-)^2$$

ce qui est une correction négative (les interactions $+/-$ l'emportant sur les interactions $-/-$ et $+/+$).

Remarque

L'expression d'équilibre de l'énergie libre peut être utilisée hors-équilibre, si l'évolution est une succession de quasi-équilibres.

Evolution temporelle de l'énergie libre

Calculons la variation temporelle de $\tilde{F}(T, v, p_{\mathbf{k}}^{\alpha})$. T et v étant constants,

$$\frac{d\tilde{F}}{dt} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha} \frac{\partial \tilde{F}}{\partial p_{\mathbf{k}}^{\alpha}} \frac{\partial p_{\mathbf{k}}^{\alpha}}{\partial t} \quad (3.73)$$

en introduisant l'équation cinétique

$$\frac{d\tilde{F}}{dt} = - \sum_{\alpha} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^{\alpha} \sum_{\mathbf{a}} \tilde{M}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}} (\tilde{\mu}_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^{\alpha} - \tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^{\alpha}) \quad (3.74)$$

Si le système n'est pas ouvert :

$$\frac{d\tilde{F}}{dt} = - \sum_{\alpha} \sum_{\langle \mathbf{k}, \mathbf{k}' \rangle} \tilde{M}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}} (\tilde{\mu}_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^{\alpha} - \tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^{\alpha})^2 \quad (3.75)$$

Or d'après l'équation (3.20) (page 39) $\tilde{M}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}} > 0$ donc en allant vers l'équilibre, l'énergie libre électrochimique décroît, jusqu'à l'équilibre où le courant sur chaque lien est nul donc le potentiel électrochimique uniforme.

3.6.3 Système ouvert : grand potentiel

Si le système est ouvert, le passage des sommations (3.74) à (3.75) n'est plus possible à cause des bords. L'étude précédente est valable, rappelons-le, dans le cadre de l'ensemble canonique, c'est-à-dire pour un système fermé à l'échange de particules. Si l'on s'intéresse à un système ouvert à l'échange de particules, il faut se placer dans l'ensemble grand canonique et en l'absence de champ (en présence de champ, voir le traitement des électrons plus loin). Supposons que, pour chaque espèce α présente dans le système, ce dernier est en contact avec un réservoir \mathcal{R} de particules α de potentiel chimique $\mu_{\mathcal{R}}^{\alpha}$ alors le potentiel thermodynamique à considérer est *le grand potentiel*, transformée de Legendre de l'énergie libre

$$\Omega(T, v, \mu_{\mathcal{R}}^{\alpha}) = F(T, v, p_{\mathbf{k}}^{\alpha}) - \sum_{\alpha} \mu_{\mathcal{R}}^{\alpha} \sum_{\mathbf{k}} p_{\mathbf{k}}^{\alpha} \quad (3.76)$$

En effet l'ensemble système et réservoir est fermé ; il peut donc être traité par l'ensemble canonique et l'énergie libre comme potentiel thermodynamique. La variation d'énergie libre $F_{\mathcal{R}}^{\alpha}$ du réservoir de particules α est

$$dF_{\mathcal{R}}^{\alpha} = \mu_{\mathcal{R}}^{\alpha} dN_{\mathcal{R}}^{\alpha}$$

puisque la température et le volume du réservoir sont constants. Notons que par définition même du réservoir, sa taille est suffisamment grande pour pouvoir

supposer que la variation $dN_{\mathcal{R}}^{\alpha}$ de son nombre de particules ne modifie pas son potentiel chimique.

Alors la variation de l'énergie libre du système et des réservoirs est :

$$dF = dF_{\mathcal{S}} + \sum_{\alpha} \mu_{\mathcal{R}}^{\alpha} dN_{\mathcal{R}}^{\alpha}$$

où $F_{\mathcal{S}}$ est l'énergie libre du système. Or $dF \leq 0$ et $dF = 0$ à l'équilibre, donc si on veut trouver une fonction thermodynamique ne dépendant que du système \mathcal{S} , en remarquant que

$$dN_{\mathcal{R}}^{\alpha} = - \sum_{\mathbf{k}} p_{\mathbf{k}}^{\alpha}$$

on trouve bien le grand potentiel (3.76) introduit précédemment. On a également démontré que

$$\frac{d\Omega}{dt} \leq 0$$

et à l'équilibre $d\Omega = 0$.

Calcul du grand potentiel

A la différence de l'énergie libre, pour laquelle cela avait un sens d'obtenir une expression en fonction des champs de concentration $p_{\mathbf{k}}^{\alpha}$, car $\sum_{\mathbf{k}} p_{\mathbf{k}}^{\alpha} = N^{\alpha}$ se conserve au cours du temps, cela n'a pas de sens de chercher à exprimer Ω en fonction des champs de potentiels chimiques $\mu_{\mathbf{k}}^{\alpha}$. En revanche, on peut chercher à l'exprimer en fonction des $\mu_{\mathcal{R}}^{\alpha}$, donc à l'équilibre. Pour pouvoir supprimer le champ de concentrations dans (3.76), il faut pouvoir exprimer la concentration en fonction du potentiel chimique, en inverser la relation (3.10). Cela n'est pas toujours possible : pour un système Av , en deçà de la température critique, plusieurs concentrations différentes correspondent à une même valeur de potentiel chimique, ce qui est à l'origine de la transition de phase ; Pour un système à plusieurs composants la discussion est plus délicate, mais cela est au moins possible pour un système de type mélange gazeux de faible densité ($\sum_{\alpha} p^{\alpha} \ll 1$). On a alors, d'après les équations (3.76), (3.71) et (3.72) :

$$\Omega = Vf(\{p^{\alpha}\}_{\alpha}, T) - V \sum_{\alpha} \mu_{\mathcal{R}}^{\alpha} p^{\alpha}$$

or

$$\mu_{\mathcal{R}}^{\alpha} = -z \sum_{\beta} \varepsilon^{\alpha\beta} p^{\alpha} + kT \ln \frac{p^{\alpha}}{p^v}$$

d'où

$$\Omega = V \left(\frac{z}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \varepsilon^{\alpha\beta} p^{\alpha} p^{\beta} + kT \ln p^v \right)$$

On pose $P = -\Omega/V$, alors

$$P = \left[-kT \ln p^v - \frac{z}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \varepsilon^{\alpha\beta} p^{\alpha} p^{\beta} \right] \quad (3.77)$$

et après développement au deuxième ordre de $\ln p^v = \ln(1 - \sum_{\alpha} p^{\alpha})$

$$P = kT \left[\sum_{\alpha} p^{\alpha} + \frac{1}{2} \left(\sum_{\alpha} p^{\alpha} \right)^2 - \frac{z}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \varepsilon^{\alpha\beta} p^{\alpha} p^{\beta} \right]. \quad (3.78)$$

P est la pression grand-canonique, on retrouve bien la limite du mélange de gaz parfaits $\sum_{\alpha} p^{\alpha}$, la correction de covolume⁵ $\frac{1}{2} (\sum_{\alpha} p^{\alpha})^2$ et la correction à la pression *cinétique*, due aux interactions interparticulaires, négative si les interactions sont attractives. Dans (3.78), le premier terme diverge si $p^v \rightarrow 0$ comme dans l'équation de Van der Waals, lorsque le volume offert tend vers le volume des particules ([11], complément III.G).

3.6.4 Énergie libre des électrons

On considère un gaz d'électrons sur un support métallique constitué de particules immobiles, isolé dans un volume fixé v et en contact avec un thermostat à la température T . De l'expression du potentiel chimique d'un électron (cf.

⁵L'équation linéarisée de Van der Waals s'écrit $P = NkT/(V - \beta N) - \alpha(N/V)^2$ où β est le covolume et α une constante positive caractéristique du fluide. Le covolume de $1/2$ de l'équation (3.78) s'interprète comme suit : s'il y a N particules (toutes espèces confondues), alors pour chacune des $N(N-1)/2 \sim N^2/2$ paires possibles, il y a un volume exclu de a^2 , donc un volume exclu total de $N^2 a^2/2$, soit un volume exclu par particule de $Na^2/2$. Rapporté au volume total V , on retrouve bien un covolume de $1/2$.

Eq. (3.36, page 50), on peut déduire l'expression de l'énergie libre électrochimique \tilde{F}^e , définie pour un système d'électrons de Fermi, dans les conditions de l'ensemble canonique par

$$\tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^e = \left(\frac{\partial \tilde{F}^e}{\partial p_{\mathbf{k}}^e} \right)_{p_{\mathbf{k}'}^e, T, v}$$

pour tout \mathbf{k} .

On montre de la même manière que précédemment que la dérivée temporelle de \tilde{F}^e est négative, l'équilibre correspondant à un minimum d'énergie libre électrochimique.

Comme dans le cas précédent, on doit intégrer le terme de potentiel $q^e V_{\mathbf{k}}$, le potentiel étant solution d'une équation de Poisson, avec des conditions aux limites périodiques dans un sens, fixé au début de l'électrode et portant sur la dérivée du potentiel à l'interface métal/liquide. On garde pour l'instant cette contribution sous forme intégrale, bien qu'on puisse donner une expression explicite avec les fonctions de Green appropriées (qui sont différentes de celles du cas précédent). Alors, par intégration entre p_0^e et $p_{\mathbf{k}}^e$ (on note $\delta p_{\mathbf{k}}^e = p_{\mathbf{k}}^e - p_0^e$)

$$\tilde{F}^e(p_{\mathbf{k}}^e, T, v) = \tilde{F}^e(p_0^e, T, v) + \sum_{\mathbf{k}} \delta p_{\mathbf{k}}^e (E_F + q^e V_0) \quad (3.79)$$

$$+ q^e \sum_{\mathbf{k}} \int (V_{\mathbf{k}}(p_{\mathbf{k}}^e) - V_0) \delta p_{\mathbf{k}}^e + \frac{(\delta p_{\mathbf{k}}^e)^2}{2D(E_F)} \quad (3.80)$$

p_0^e étant la concentration d'électrons libres du métal et V_0 le potentiel du métal, cette énergie libre étant définie hors-équilibre.

Energie libre à l'équilibre

Les relations (3.33) à (3.36) obtenues précédemment, permettent d'écrire le potentiel électrochimique de l'espèce électronique à l'équilibre ainsi :

$$\tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^e(p_{\mathbf{k}}^e) = E_F - eV_0 - \frac{e^2 \lambda_s^2}{\epsilon} (\lambda_s^2 \Delta_{\mathbf{a}}(p_{\mathbf{k}}^e) - \delta p_{\mathbf{k}}^e)$$

qui par intégration donne l'énergie libre électrochimique

$$\tilde{F}^e(p_{\mathbf{k}}^e, T, v) = \tilde{F}^e(p_0^e, T, v) + \sum_{\mathbf{k}} \frac{e^2 \lambda_s^2}{2\epsilon} [\lambda_s^2 (\mathcal{D}_{\mathbf{a}} p_{\mathbf{k}}^e)^2 + (\delta p_{\mathbf{k}}^e)^2] \quad (3.81)$$

A l'équilibre, on rappelle que

$$\delta p_{\mathbf{k}}^e = \frac{\epsilon}{e\lambda_s^2} \delta V_{\mathbf{k}} \quad (3.82)$$

donc

$$\tilde{F}^e(p_{\mathbf{k}}^e, T, v) = \tilde{F}^e(p_0^e, T, v) + \sum_{\mathbf{k}} \left(\frac{\epsilon}{2} (\mathcal{D}_{\mathbf{a}} V_{\mathbf{k}})^2 + \frac{1}{2} e \delta p_{\mathbf{k}}^e \delta V_{\mathbf{k}} \right) \quad (3.83)$$

où l'on reconnaît l'énergie $\epsilon E_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{a}}^2/2$ du champ électromagnétique $E_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{a}} = \mathcal{D}_{\mathbf{a}} V_{\mathbf{k}}$ et celui des charges supplémentaires dans le champ créé par elles-mêmes. Il est important de noter que le problème électrostatique dans l'électrolyte est différent de celui des électrodes (en terme d'électroneutralité et de conditions aux limites sur le potentiel).

Comme $\delta V_{\mathbf{k}}$ est dans la limite continue une fonction exponentiellement croissante (facteur $1/\lambda_s$), on a

$$\mathcal{D}_{\mathbf{a}} V_{\mathbf{k}} = \mathcal{D}_{\mathbf{a}} \delta V_{\mathbf{k}} = \frac{\delta V_{\mathbf{k}}}{\lambda_s}$$

donc en utilisant (3.82)

$$\frac{\epsilon}{2} (\mathcal{D}_{\mathbf{a}} V_{\mathbf{k}})^2 = \frac{\epsilon}{2} \frac{(\delta V_{\mathbf{k}})^2}{\lambda_s^2} = \frac{1}{2} e \delta p_{\mathbf{k}}^e \delta V_{\mathbf{k}} \quad (3.84)$$

donc une équipartition de l'énergie entre le champ et les particules.

Mais le cas d'étude des électrons qui nous intéresse est celui où le système constitué par les électrons n'est pas fermé, mais en contact avec un réservoir d'électrons au potentiel V_0 . On doit donc passer d'une situation où les paramètres extérieurs sont $p_{\mathbf{k}}^e, T$ et v à une situation où les paramètres extérieurs sont $\tilde{\mu}_0^e, T$ et v ($\tilde{\mu}_0^e = E_F + q^e V_0$) donc *la transformation de Legendre*⁶ :

$$\Omega(\tilde{\mu}_0^e, T, v) = \tilde{F}^e(p_{\mathbf{k}}^e, T, v) - \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\mu}_0^e p_{\mathbf{k}}^e \quad (3.85)$$

⁶en fait cette transformation cache deux transformation de Legendre :

$$\sum_{\mathbf{k}} \tilde{\mu}_0^e p_{\mathbf{k}}^e = \sum_{\mathbf{k}} \mu_0^e p_{\mathbf{k}}^e - e p_{\mathbf{k}}^e V_0$$

le premier terme correspondant à la transformation de Legendre en l'absence de champ (purement chimique) et le second au cas du condensateur (purement électrique).

Avec la même démarche que précédemment, Il est aisé de vérifier que

$$\frac{d\Omega}{dt} < 0 \text{ .}$$

Bibliographie

- [1] M. Plapp, Thèse de l'université de Paris-sud, n° 4911 (1997).
- [2] J.-F. Gouyet, *Europhys. Lett.*, **21**, 335 (1993).
- [3] W. Schmickler, *Interfacial Electrochemistry*, Oxford University Press, (1996), pages 58-63.
- [4] J.-N. Chazalviel, *Coulomb Screening by Mobile Charges*, Birkhäuser (1999), pages 22-27.
- [5] J. Goodisman, *Electrochemistry : Theoretical foundations*, Wiley, 1987.
- [6] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, Dunod, Paris (1983).
- [7] W. Schmickler, D. Henderson, *New Models for the Electrochemical Interface*, Progress in Surface Science, **Vol. 22**, No. 4, pp. 323-420.
- [8] R.A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, **24** 966 (1965).
- [9] Klaus Vetter, *Electrochemical kinetics, theoretical aspects*, Academic Press (1967).
- [10] W. Schmickler, *Chem. Phys. Lett*, **237** 152 (1995).
- [11] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, B. Roulet, *Physique statistique*, Hermann (1997).
- [12] Yu V. Egorov, M.A. Shubin, *Foundations of Statistical Theory of Partial Differential Equations* Springer (1998).

Chapitre 4

Etudes numériques

Le modèle EMFKE complet est d'une complexité mathématique qui rend l'étude analytique difficile. Ainsi, par exemple, une étude générale de la double couche à l'équilibre se fait par résolution de l'équation non-linéaire de Poisson-Boltzmann : dans le cas macroscopique à une dimension, il est possible de résoudre entièrement le problème ([1], Appendice A). En revanche, notre formulation générale de l'équation non-linéaire de Poisson-Boltzmann fait intervenir entre autres le champ de concentration de solvant, lequel peut être obtenu à l'équilibre, mais avec une dépendance en les champs ioniques, lesquels dépendent eux-mêmes du potentiel : nous devons donc résoudre un système d'équations couplées. Aussi se limite-t-on dans la présente thèse à différentes études numériques, à une dimension, essentiellement pour tester le comportement du modèle, et à deux dimensions, pour obtenir des croissances dendritiques. Après avoir présenté les différents ordres de grandeurs, nous indiquons comment préparer *numériquement* un système de type électrochimique initial, à partir duquel on étudie numériquement l'interface métal-liquide à l'équilibre, l'état stationnaire d'un système unidimensionnel en croissance, sur les traces du modèle de Chazalviel [2], et enfin ces croissances en deux dimensions.

4.1 Préparation d'un système électrochimique_____

4.1.1 Ordres de grandeurs

Nous passons en revue les différentes familles de paramètres, avec les arguments qui permettent de fixer un ordre de grandeur de leur valeur. On pourrait

chercher à utiliser des valeurs proches de valeurs expérimentales, mais par défaut, nous préférons pour plus de simplicité fixer les quatre unités élémentaires à l'unité :

- unité de distance : pas du réseau $a = 1$;
- unité de temps : pas de temps $\delta t = 1$;
- unité d'énergie : température $kT = 1$;
- unité électrique : charge $e = 1$.

Les paramètres de notre modèle sont des coefficients cinétiques (fréquence de saut, transfert), des énergies (énergies d'interaction), des concentrations et des paramètres électriques (différence de potentiel, permittivité, énergie de Fermi et densité de Fermi).

Constantes de temps du problème

Les paramètres cinétiques sont les préfacteurs constants :

1. dans les probabilités de saut pour le transport des espèces
 - espèces non électroniques : ω^α , $\alpha \in \{+, -, 0, s\}$
 - espèce électronique : ω_e
2. dans le transfert électronique : ω^*

Pour avoir un potentiel électrostatique uniforme dans les électrodes métalliques, le transport électronique doit être rapide devant le transport ionique en solution. Donc la mobilité électronique $\tilde{M}_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{a}}^e$ doit être très supérieure à la mobilité des espèces non électroniques $\tilde{M}_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{a}}^\alpha$ ($\alpha \in \{+, -, s, 0\}$). Pour avoir un problème électrostatiquement correct, il suffit d'avoir cette condition pour $\alpha \in \{+, -\}$, mais il est physiquement plus raisonnable de supposer que toutes les espèces non électroniques sont plus lentes que l'espèce électronique (les mobilités respectives des espèces chargées et non chargées jouant un rôle important dans la cinétique).

En conclusion, compte tenu des expressions des mobilités de l'espèce électronique (Eq. (3.38) page 52) et de l'espèce α non électronique (Eq (3.20) page 39) dans la double couche (où elles sont maximales)

$$\omega^e \frac{q^\alpha E}{kT} \gg \omega_0^\alpha (p^v)^2 shc \left(\frac{q^\alpha E}{kT} \right) \quad (4.1)$$

où E est l'ordre de grandeur du champ électrique dans la double couche (cf. section 4.1.1 pour estimation de E).

De plus, dans le cas où nous souhaitons obtenir une instabilité de croissance électrochimique, le temps caractéristique de transport des cations au voisinage de la cathode doit être très inférieur au temps de transfert électronique. Dans le cas contraire, le cation a le temps d'explorer toute la surface et s'attache préférentiellement dans les zones favorisées par la thermodynamique, c'est-à-dire les creux (d'où stabilisation de l'irrégularité par diffusion de surface).

Donc

$$\omega^* \frac{q^\alpha E}{kT} \gg \omega_0^\alpha (p^v)^2 shc \left(\frac{q^\alpha E}{kT} \right) . \quad (4.2)$$

Enfin, le transport électronique doit compenser les charges électroniques perdues dans le transfert, sinon l'électroneutralité du métal n'est plus assurée, soit

$$\omega^e \gg \omega^* \quad (4.3)$$

Le choix des paramètres de p_c et ξ de la fonction de seuil continu (Eq. (3.39) page 52) est tel que le temps de l'expérience $\tau^{\text{expérience}}$ soit très faible devant le temps de transport électronique dans la solution τ_S^e ; ceci ne permet en revanche pas d'éviter l'apparition de charges électroniques à l'anode (d'où la relaxation électronique, pour laquelle on choisit un paramètre p_c différent de celui utilisé pour le transport et le transfert, afin d'épargner les zones d'interfaces).

En conclusion, les différents temps caractéristiques doivent satisfaire

$$\tau_{A,C}^e \ll \tau_{A,C}^* \ll \tau_{S,A,C}^{+/-/v} \ll \tau^{\text{expérience}} \ll \tau_S^e ,$$

donc des échelles de temps sur 3 ordres de grandeur différents. Dans les calculs numériques, on resserre le plus possible les différents ordres pour réduire le temps d'expérience.

Concentrations

Dans une expérience, l'électrolyte contenant l'espèce électroactive a une concentration de 10^{-1} à $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ (en revanche, l'électrolyte support, utilisé pour rendre la migration négligeable devant la diffusion, est beaucoup plus concentré), à comparer avec la concentration d'un solvant pur, soit quelques dizaines de mol.l^{-1} (exactement 55 mol.l^{-1} pour l'eau pure), soit $p_S^+ \sim 10^{-2}$ à 10^{-5} . Nous choisirons généralement une concentration

$$p_S^+ \sim 10^{-2} ,$$

car la vitesse de croissance de l'électrode augmente fortement avec la concentration cationique. De surcroît, le calcul numérique est ralenti lorsque les concentrations présentes dans le système ont des valeurs trop extrêmes. La concentration de solvant dans le domaine de la solution (\mathcal{S}) et de l'espèce métallique dans le domaine des électrodes (\mathcal{C}/\mathcal{A}) ont une concentration proche de 1. En pratique, on choisit

$$p_{\mathcal{C},\mathcal{A}}^0 \sim 0,9 \text{ et } p_{\mathcal{S}}^s \sim 0,9$$

car dans chaque domaine existent aussi des petites concentrations des autres espèces.

Grandeurs énergétiques

Les énergies d'interaction sont choisies simultanément avec les concentrations dans le diagramme de phase du système métal-solvant (M^0Sv). Pour simplifier le choix, on impose une symétrie complète entre ces deux espèces soit :

- concentrations $p_{\mathcal{C},\mathcal{A}}^0 = p_{\mathcal{S}}^s$ et $p_{\mathcal{S}}^0 = p_{\mathcal{C},\mathcal{A}}^s$;
- énergies d'interaction $\varepsilon^{ss} = \varepsilon^{00}$.

Comme nous le verrons dans la section suivante, notre système complet est un système M^0Sv (métal, solvant et lacunes) initialement totalement symétrique, que l'on perturbe pas des petites concentrations ioniques. Concrètement, on choisit une valeur de $\varepsilon^{s\alpha} > 0$ et ε^{0s} (nous avons pris $\varepsilon^{0s} = 0$ pour avoir des phases bien séparées), et le diagramme de phase donne les concentrations d'équilibres $p_{\mathcal{C},\mathcal{A}}^0 = p_{\mathcal{S}}^s$ et $p_{\mathcal{S}}^0 = p_{\mathcal{C},\mathcal{A}}^s$. Pour le choix des énergies d'interaction entre les ions et les espèces neutres (on rappelle que les énergies d'interaction entre les espèces chargées sont factoriées dans le problème de Poisson), nous supposons pour simplifier que chaque ion a les mêmes propriétés d'interaction avec les autres espèces neutres que le solvant $\varepsilon^{+s} = \varepsilon^{-s} = \varepsilon^{ss}$ et $\varepsilon^{+0} = \varepsilon^{-0} = \varepsilon^{s0}$: en particulier, nous supprimons toute adsorption spécifique. En conclusion, le tableau des énergies d'interaction est ici choisi en fonction uniquement de ε^{ss} et ε^{s0} :

$\varepsilon^{\alpha\beta}$	0	+	−	s
0	ε^{ss}	$\ast\varepsilon^{s0}$	$\ast\varepsilon^{s0}$	ε^{s0}
+	×	0	0	ε^{s0}
−	×	×	0	ε^{s0}
s	×	×	×	ε^{00}

les énergies indiquées avec des astérisques sont les premières énergies qu'il serait intéressant de modifier, pour étudier les effets d'adsorption.

Grandeurs électriques

Lorsqu'on a atteint l'équilibre thermodynamique du système $M^0SM^+A^-v$, en l'absence de différence de potentiel appliquée, l'excès d'électrons est nul en tous points. Lorsqu'on applique une différence de potentiel $V_A - V_C$, deux limites sont intéressantes :

- faible différence de potentiel pour la linéarisation de l'hypothèse de Poisson-Boltzmann : $e(V_A - V_C) \ll kT$, donc $V_A - V_C \ll 1$. En pratique, on choisit $V_A - V_C \sim 1 - 0,01$ (soit quelques dizaines de millivolts) ;
- forte différence de potentiel pour la croissance arborescente. Dans les expériences, à la température ($kT = 1/40$ eV), la différence de potentiel est de quelques volts, donc un facteur 100 entre $e(V_A - V_C)$ et kT . Donc, dans nos unités, $V_A - V_C \sim 100$ (soit de l'ordre du volt).

L'ordre de grandeur du champ électrique E au voisinage de l'interface, dans une expérience de croissance, peut être estimé (on se réfère aux expériences de croissance unidimensionnelles de la section 4.3.1) comme suit : la chute de potentiel est essentiellement localisée sur quelques dizaines de sites, donc si $V_A - V_C \sim 100$ alors $E \sim 1$ (soit de l'ordre de 10^7 V.m⁻¹).

Pour la permittivité, remarquons que l'énergie d'interaction entre deux ions voisins est plutôt supérieure mais du même ordre de grandeur qu'une interaction dipolaire ou ion-dipôle

$$\frac{e^2}{\varepsilon a} \sim \varepsilon^{ss}, \varepsilon^{s+}$$

donc, dans notre système d'unités, $\varepsilon \sim 1 - 0,1$.

La modification de la permittivité permet de faire varier le préfacteur e/ε dans l'équation de Poisson, donc la courbure du potentiel à un écart à l'électroneutralité donné, soit finalement l'intensité du champ électrique : si on augmente la courbure en diminuant ε , le transport des espèces ioniques augmente.

La densité de charges électroniques à la surface peut pour une expérience typique être estimée comme suit : la capacité de double couche est de l'ordre du $\mu F.cm^{-1}$ donc pour une différence de potentiel de l'ordre du dixième de volt, la densité de charges électronique est de l'ordre de $10^{-7} C.cm^{-2}$; or un site a une surface de $0,1 nm^2$ donc la densité d'électrons en excès est de l'ordre de 10^{-3} .

L'énergie de Fermi E_F ou la température de Fermi est de l'ordre de quelques centaines de fois la température kT , donc $E_F \sim 100$. La densité d'énergie au niveau de Fermi vérifie $D(E_F) \sim n_0/E_F$ avec n_0 densité d'électrons libres dans le métal, soit $n_0 \sim 1$ donc $D(E_F) \sim 10^{-2}$. Dans nos expériences, on s'autorise à choisir des valeurs moins réalistes de E_F et $D(E_F)$, notamment pour E_F , pour que les concentrations d'équilibre thermodynamique soient les concentrations d'équilibre du transfert électronique.

4.1.2 Equilibre initial

Nous décrivons ici la suite des étapes permettant de *préparer* un système pour une *expérience numérique*. La partie la plus délicate est de trouver un équilibre initial à deux phases, électrodes et solution, et à quatre espèces, atomes métalliques, solvant, cations et anions, car avec autant d'espèces, le diagramme de phases est très compliqué. Dans un premier temps, nous avons recherché des valeurs pour les énergies d'interaction et les concentrations donnant un potentiel chimique identique pour chaque espèce dans chaque phase, et un grand potentiel uniforme : les systèmes obtenus étaient toujours instables. La seconde approche consiste à partir d'un système à deux composants métal-solvant symétrique, pour lequel le diagramme de phases est simple et de le perturber en y ajoutant une petite concentration uniforme d'ions.

Système métal-solvant symétrique

Un tel système M^0Sv , appelé génériquement ABv , a été étudié en détail dans ([3] p. 128-130). Dans la suite A et B sont indifféremment le solvant ou le métal, puisque le système est symétrique. Si l'on considère un système symétrique (A et B sont au choix le solvant ou le métal), avec dans chaque phase à l'équilibre, une espèce concentrée $(p+q)/2$ et une espèce diluée $(p-q)/2$, alors p et q sont solutions de l'équation (p est la somme des concentrations, q la différence) :

$$-z\varepsilon q + \frac{kT}{2} \ln \frac{p+q}{p-q} = 0 \quad (4.4)$$

avec

$$\varepsilon = (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB} - 2\varepsilon_{AB})/2. \quad (4.5)$$

Soit

$$p = \frac{q}{\text{th}\left(\frac{z\varepsilon q}{kT}\right)} \quad (4.6)$$

L'interaction configurationnelle ε doit être attractive, donc $\varepsilon > 0$. La température est choisit proche de 1 pour limiter le potentiel d'accrochage. Par ailleurs, on souhaite avoir $p \sim q$ (la petite concentration est faible devant la grande), $p \sim 0.9$ (phases presque pures), mais avec suffisamment de lacunes pour des concentrations ioniques de l'ordre de 10^{-2} . Enfin la concentration métallique dans la solution (et inversement) doit être petite, mais pas trop (sinon système ralenti par ces petites concentrations). On choisit $p - q \in [10^{-2}, 10^{-3}]$.

Voici quelques exemples de valeurs numériques possibles pour $q \in [0.9, 0.96]$; $kT \in [0.9, 1.1]$ (précédemment on a supposé $kT = 1$, les valeurs données pour $kT = 0.9$ ou $kT = 1.1$ sont à titre indicatif) ; $\varepsilon_{AB} = [-0.5, 0.2]$; $\varepsilon_{AA} = \varepsilon_{BB}$; $z = 4$ (une case pour laquelle une concentration est négative est indiquée par le symbole \times) ; enfin, on rappelle que A/B sera respectivement solvant/métal dans la première phase et métal/solvant dans l'autre phase :

$q=0.9$	$kT=0.9$	$kT=1$	$kT=1.1$
$\varepsilon_{AB}=-0.5$	$p^A=0.9$ $p_B=0.002235$ $p_V=9.55\text{e-}02$	$p^A=0.905$ $p_B=0.004085$ $p_V=9.18\text{e-}02$	$p^A=0.905$ $p_B=0.0067$ $p_V=8.66\text{e-}02$
$\varepsilon_{AB}=0$	$p^A=0.915$ $p_B=0.0168$ $p_V=6.64\text{e-}02$	$p^A=0.925$ $p_B=0.0253$ $p_V=4.94\text{e-}02$	$p^A=0.935$ $p_B=0.03545$ $p_V=2.91\text{e-}02$
$\varepsilon_{AB}=0.2$	$p^A=0.94$ $p_B=0.03825$ $p_V=2.35\text{e-}02$	\times	\times

$q=0.92$	$kT=0.9$	$kT=1$	$kT=1.1$
$\varepsilon_{AB}=-0.5$	$p^A=0.92$ $p_B=0.002$ $p_V=7.60e-02$	$p^A=0.925$ $p_B=0.0037$ $p_V=7.26e-02$	$p^A=0.925$ $p_B=0.00615$ $p_V=6.77e-02$
$\varepsilon_{AB}=0$	$p^A=0.935$ $p_B=0.0157$ $p_V=4.86e-02$	$p^A=0.945$ $p_B=0.0238$ $p_V=3.24e-02$	$p^A=0.955$ $p_B=0.0336$ $p_V=1.28e-02$
$\varepsilon_{AB}=0.2$	$p^A=0.955$ $p_B=0.0363$ $p_V=7.39e-03$	\times	\times

$q=0.94$	$kT=0.9$	$kT=1$	$kT=1.1$
$\varepsilon_{AB}=-0.5$	$p^A=0.94$ $p_B=0.00179$ $p_V=5.64e-02$	$p^A=0.945$ $p_B=0.00335$ $p_V=5.33e-02$	$p_A=0.945$ $p_B=0.0056$ $p_V=4.88e-02$
$\varepsilon_{AB}=0$	$p_A=0.955$ $p_B=0.01465$ $p_V=3.07e-02$	$p_A=0.96$ $p_B=0.0224$ $p_V=1.52e-02$	\times
$\varepsilon_{AB}=0.2$	\times	\times	\times

$q=0.96$	$kT=0.9$	$kT=1$	$kT=1.1$
$\varepsilon_{AB}=-0.5$	$p_A=0.96$ $p_B=0.0016$ $p_V=3.68e-02$	$p_A=0.965$ $p_B=0.003035$ $p_V=3.39e-02$	$p_A=0.965$ $p_B=0.00515$ $p_V=2.97e-02$
$\varepsilon_{AB}=0$	$p_A=0.975$ $p_B=0.01365$ $p_V=1.27e-02$	\times	\times
$\varepsilon_{AB}=0.2$	\times	\times	\times

Dans la suite, on étudie l'ensemble de paramètres suivants : $kT = 1.0$, $z = 4$, $\varepsilon_{AA} = \varepsilon_{BB} = 1.0$, $\varepsilon_{AB} = 0$, $q = 0.9$, $p_A = 0.92528$, $p_B = 0.02528$, $p_V = 0.04944$.

Perturbation du système ABv par l'électrolyte

Partant d'un système métal-solvant à l'équilibre, on ajoute une petite concentration uniforme d'électrolyte dans tout le système, avec des conditions aux limites de type fixes portant sur les concentrations (contact avec des réservoirs). On observe la solution se concentrer en ions, venant de l'extérieur, l'objectif étant d'obtenir un équilibre thermodynamique, avec des potentiels chimiques et un grand potentiel uniformes.

Lorsque la concentration électrolytique initiale est faible ($p_{C,A}^{+/-} = 10^{-4}$) on atteint l'équilibre :

$$\begin{cases} p_{C,A}^{+/-} = 10^{-4} \\ p_S^{+/-} = 3,52.10^{-3} \end{cases} \quad (4.7)$$

Les potentiels chimiques des ions (les concentrations cationique et anionique sont parfaitement symétriques en l'absence de champ), du métal et du solvant s'uniformisent (figure 4.1) et la valeur du grand potentiel volumique dans la solution devient identique à celle des électrodes (figure 4.2). A l'interface, le grand potentiel volumique a un pic : ceci est dû à la présence du terme entropique résultant $kT \ln p_k^v$ dans l'expression mathématique du grand potentiel Ω (résultat purement mathématique). Les concentrations évoluent (figure 4.1.2) jusqu'à atteindre un équilibre avec les valeurs des concentrations (4.7).

On souhaite augmenter la concentration électrolytique d'équilibre, pour obtenir un transport de matière plus important vers l'interface, et une croissance plus rapide : si l'on ajoute une concentration initiale de $p_{C,A}^{+/-} = 3.10^{-4}$ alors on obtient des potentiels chimiques uniformes pour des concentrations (figure 4.5)

$$\begin{cases} p_{C,A}^{+/-} = 3.10^{-4} \\ p_S^{+/-} = 1,06.10^{-2} \end{cases}$$

Mais l'écart de grand potentiel entre la solution et les électrodes augmente (figure 4.4), avec

$$\Omega_S < \Omega_{A,C} < 0$$

donc la *pression* de l'électrolyte est supérieure à celle des électrodes, et le fluide *repousse* les électrodes. Mais l'échelle de temps de ce phénomène est très supérieure à l'échelle de temps nécessaire à obtenir l'uniformité des potentiels chimiques : on pourra donc considérer ce *pseudo-équilibre*, comme équilibre initial, auquel on applique une différence de potentiel.

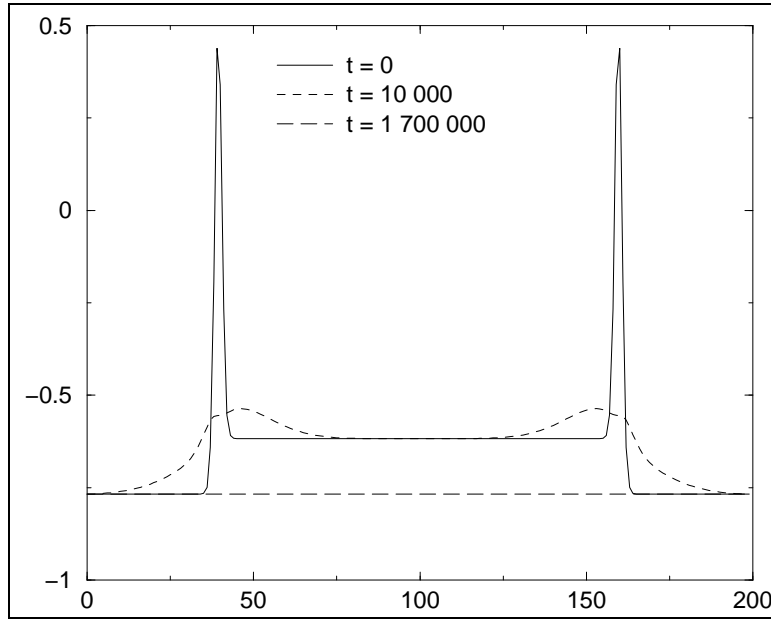


FIG. 4.1 – évolution du potentiel chimique de l'espèce métallique $\tilde{\mu}_k^0$ (ordonnée) en fonction du site k (abscisse) : on observe une uniformisation de cette grandeur, ainsi que des autres potentiels chimiques, ce qui permet d'atteindre l'équilibre thermodynamique initial (expérience 300).

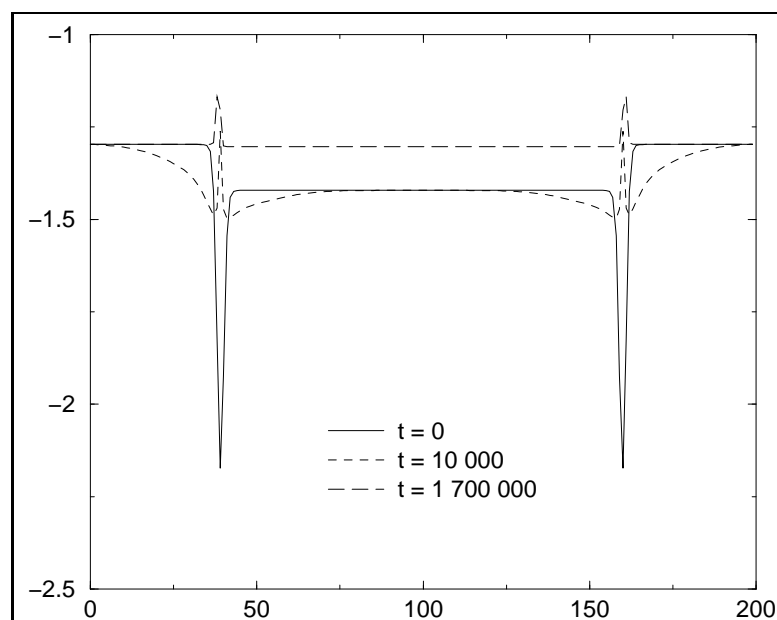


FIG. 4.2 – évolution du grand potentiel volumique Ω_k (ordonnée) en fonction du site k (abscisse) : le grand potentiel volumique de la solution devient égal au grand potentiel volumique des électrodes : à $t = 1,7 \cdot 10^6$ $\Omega_{A,C} - \Omega_S = 0,5 \cdot 10^{-2}$ (expérience 300).

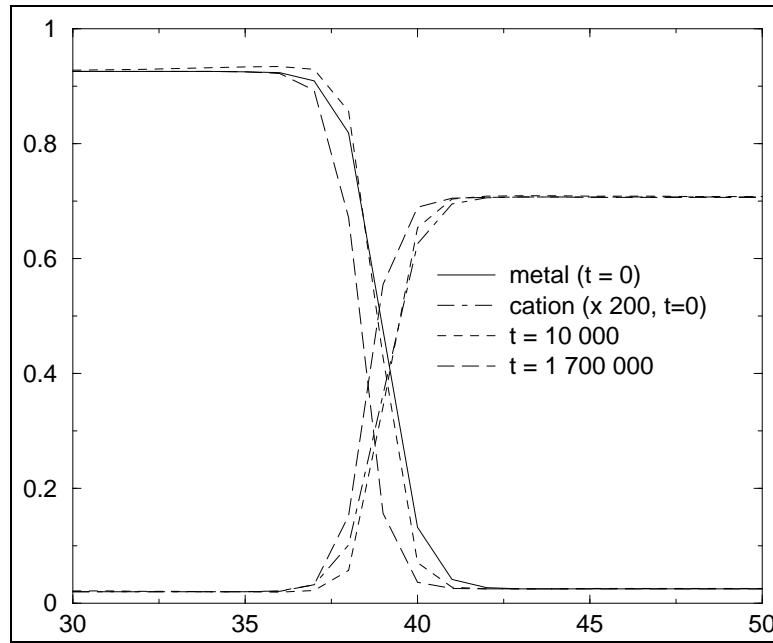


FIG. 4.3 – profils de concentration d'équilibre des ions et du métal : on a choisi des concentrations initiales proches de l'équilibre final (expérience 300).

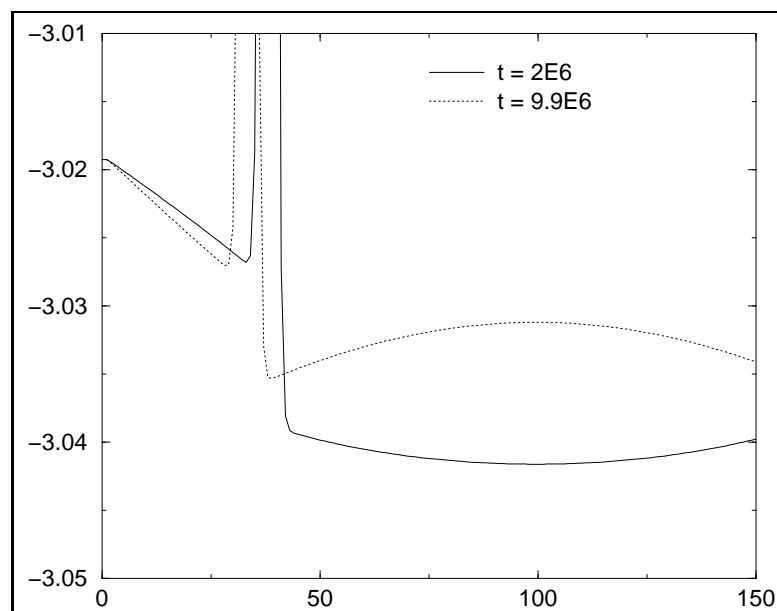


FIG. 4.4 – le grand potentiel volumique de la solution est plus petit que le grand potentiel des électrodes. Donc la pression de la solution est supérieure à celle des électrodes : en conséquence, la solution repousse les électrodes, mais ceci sur une échelle de temps beaucoup plus longue que celle de l'uniformisation des potentiels chimiques. A titre de comparaison avec l'expérience précédente, à $t = 2.10^6$ $\Omega_{A,C} - \Omega_S = 2,5.10^{-2}$ (expérience 615).

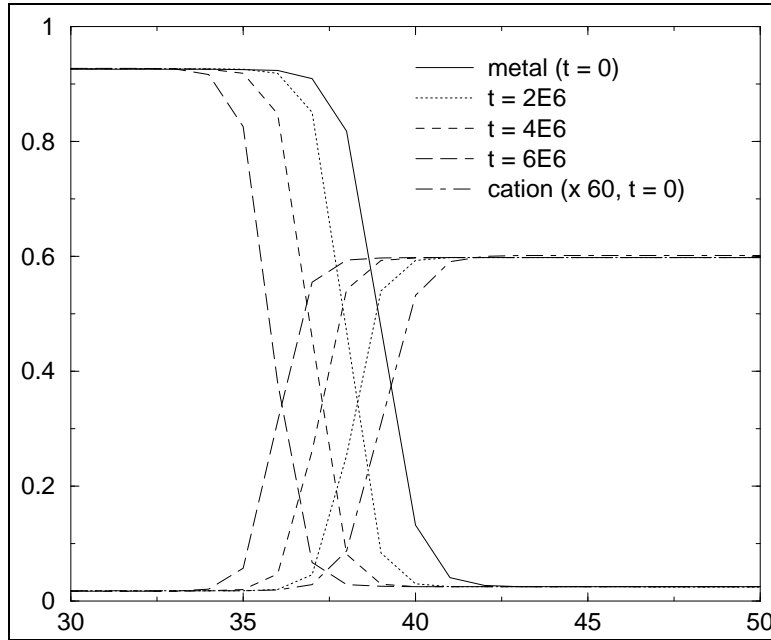


FIG. 4.5 – évolution des concentrations vers le pseudo-équilibre, lorsque les potentiels chimiques sont uniformisés. Les électrodes sont *repoussées* par le fluide d'un site par intervalle de temps égal à 2×10^6 (expérience 615).

Si l'on augmente encore la concentration ionique à $p_{C,A}^{+/-} = 3.10^{-3}$, alors les deux échelles de temps que l'on vient d'introduire ne sont plus séparées sous une différence de grand potentiel $\Omega_{A,C} - \Omega_S = 2,5.10^{-2}$, les électrodes sont rapidement repoussées par l'électrolyte (figure 4.7). Les potentiels chimiques ne s'uniformisent pas (figure 4.6), on ne peut considérer cette situation comme un équilibre thermodynamique initial auquel on applique une petite différence de potentiel. En revanche, pour une différence de potentiel importante, on pourrait l'admettre, car alors les variations de potentiel électrochimique dans le système seraient beaucoup plus importantes que les variations de potentiels chimiques : en d'autres termes, le caractère hors-équilibre électrochimique initial doit être beaucoup plus important que le caractère hors équilibre du système en l'absence de champ.

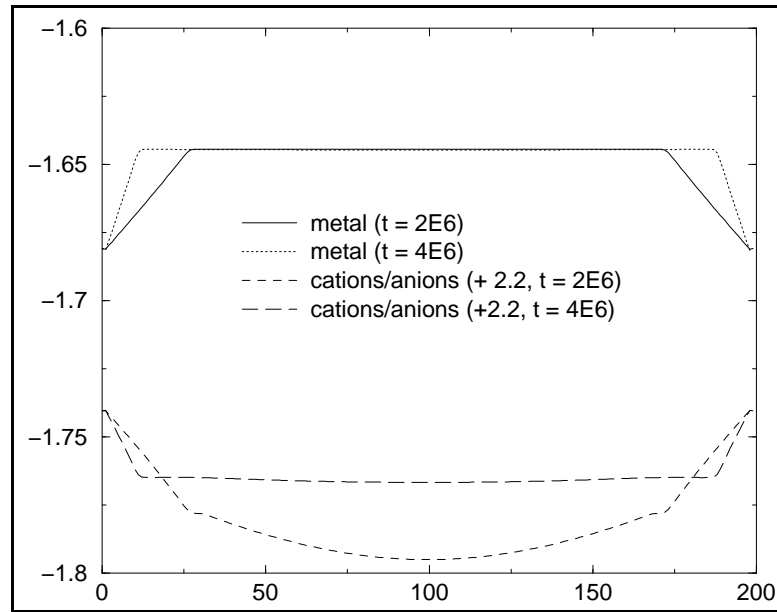


FIG. 4.6 – Les potentiels chimiques des ions et du métal ne s'uniformisent pas au cours du temps (expérience 651).

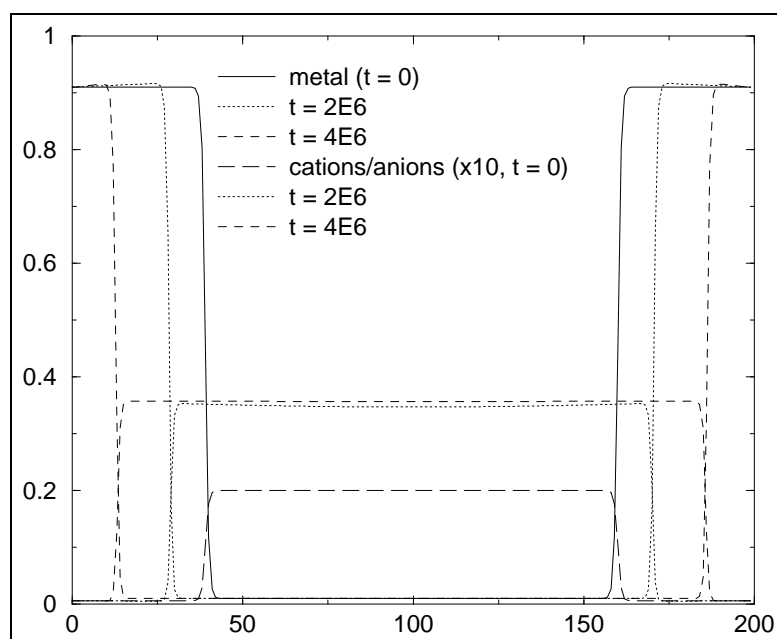


FIG. 4.7 – Initialement, la solution se remplit en espèces ioniques, puis la solution repousse les électrodes (expérience 651).

Fermeture des extrémités du système

L'équilibre à quatre composants étant atteint, nous devons, avant d'appliquer une différence de potentiel, fermer les deux extrémités du système, pour toutes les particules : en effet, les champs de concentrations étant couplés entre eux, considérer des conditions aux limites fixes pour l'espèce métallique et de type flux nul pour l'électrolyte et le solvant pose un problème de consistance théorique. L'introduction de l'espèce électronique, pour laquelle il est nécessaire d'avoir des conditions aux limites différentes de celles des autres espèces, pose à nouveau ce problème (couplage par le champ électrostatique) : dans l'étude numérique, nous supposons qu'à une certaine distance de l'interface, les électrons s'adaptent instantanément pour assurer la neutralité électrique du métal (temps de relaxation du conducteur, inversement proportionnel à la conductivité électrique, supposé infiniment petit devant les autres échelles de temps), donc cette hypothèse assure, dans le coeur des électrodes et aux extrémités du système, un potentiel indépendant des espèces chargées, donc le découplage dans ces mêmes régions, des électrons des autres espèces, ce qui assure la consistance.

Pour limiter la perturbation à la frontière du système lorsqu'on ferme le système, on considère que les électrodes sont en contact avec un métal support de concentration 1 (sans lacunes) et dont la fréquence de saut est nulle : il ne peut donc y avoir de transfert de particules à l'extérieur autre que les électrons. Pour limiter les effets de bord, on prend une énergie d'interaction entre chaque espèce $\alpha = \{0, +, -, s\}$ et ce métal, ε_α^* telle que l'énergie d'interaction d'une particule de l'espèce α au voisinage de ce métal soit la même qu'au sein de l'électrode, donc

$$\varepsilon_\alpha^* = \sum_{\beta \in \{0, +, -, s\}} p_{C/A}^\alpha \varepsilon^{\alpha\beta}.$$

Choix de l'énergie de Fermi

Avant d'établir une différence de potentiel, on doit attribuer la valeur de l'énergie de Fermi E_F . On doit donc tenir compte du transfert électronique. En l'absence de différence de potentiel, au départ

$$\tilde{\mu}_{C/A}^e = \tilde{\mu}_S^e = E_F$$

et l'équilibre thermodynamique des autres espèces, les potentiels électrochimiques sont uniformes et connus

$$\tilde{\mu}_{C/A}^{\alpha} = \tilde{\mu}_S^{\alpha}$$

donc, les concentrations et les énergies d'interaction étant fixées, il existe une seule valeur E_F telle que le transfert électronique ne perturbe pas l'état d'équilibre thermodynamique initial, c'est-à-dire tel que

$$\tilde{\mu}_{C/A}^0 = \tilde{\mu}_{C/A}^+ + \tilde{\mu}_{C/A}^e .$$

Pour une valeur différente de E_F on aura soit dissolution des deux électrodes soit déposition aux deux électrodes, jusqu'à atteindre un nouvel état d'équilibre. Dans les simulations numériques, on choisit généralement cette valeur particulière de E_F .

Ajout de la différence de potentiel

Une fois l'équilibre de la réaction électrochimique atteint, on applique une différence de potentiel fixée entre les deux électrodes. Dans un premier temps, très court, une distribution algébrique de charges électroniques s'établit aux interfaces dans les électrodes. A cet instant, le potentiel électrostatique $V_{\mathbf{k}}$ est uniforme dans les électrodes et rectiligne entre les deux électrodes. Le transfert électronique a lieu en tout point où $\tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^0 - \tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^+ + \tilde{\mu}_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^e$ est non nul or, avant tout mouvement des espèces non-électroniques $\mu_{C/A}^0 = \mu_{C/A}^+ + \mu_{C/A}^e$ donc initialement, le transfert électronique dépend de $V_{\mathbf{k}} - V_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}$ qui est : (i) nul dans les électrodes et (ii) égal à $(V_A - V_C) (a/L_S)$ dans la solution. Après, les ions se condensent au voisinage des électrodes, ce qui augmente le champ électrique en ces lieux, et l'intensité du transfert.

4.2 Etude de l'interface métal-solution_____

Les systèmes électrochimiques présentent des échelles de longueur très différentes : atomique pour le transfert électronique et la double couche de Helmholtz, nanométrique à micrométrique pour la double couche diffuse et enfin millimétrique pour le champ de diffusion-migration. Les études électrochimiques ne se placent jamais simultanément dans ces trois échelles microscopique, mésoscopique et macroscopique. Par exemple, le modèle de Chazalviel occulte

complètement l'échelle microscopique, tandis que les études de doubles couches se situent aux échelles microscopique et mésoscopique. Nous étudions ici comment notre modèle se comporte à cette échelle.

Pour l'étude d'une électrode, on distingue deux cas d'étude simples ([8] p. 13) : l'électrode idéalement polarisable et l'électrode parfaitement réversible.

La première situation correspond à la limite où le transfert électronique est infiniment lent, les valeurs des concentrations ioniques en solution ne sont alors pas modifiées par une variation du potentiel appliqué, seule la zone de double couche change. On est ainsi entièrement libre de faire varier le potentiel d'électrode et l'on n'atteint pas d'équilibre du transport.

A l'opposé, une électrode parfaitement réversible est le siège d'un transfert électronique très rapide, qui permet de retrouver un équilibre, avec des concentrations et un potentiel d'électrode donnés par l'équation de Nernst. Cette électrode est parfois dite idéalement non polarisable, puisqu'avec la relation supplémentaire qu'est l'équation de Nernst, on perd un degré de liberté.

4.2.1 Electrode idéalement polarisable

Considérons une électrode en contact avec un électrolyte non électroactif : cette électrode est alors idéalement polarisable. En raison, par exemple, de l'adsorption spécifique de l'un des deux ions – en général l'anion, il se forme une double couche dans la solution, responsable d'une différence de potentiel entre la solution et le métal. Dans notre étude, la seule dissymétrie entre l'anion et le cation est l'électroactivité de ce dernier, puisque par ailleurs $\varepsilon^{+0} = \varepsilon^{-0}$, il n'y a donc pas d'adsorption spécifique. Si l'on considère une cellule symétrique, en l'absence de transfert électronique, l'électroneutralité de la solution est conservée, donc sans différence de potentiel appliquée, il ne peut apparaître de charges électroniques dans le métal (par application du théorème de Gauss sur un volume entourant les deux interfaces métal-solution et la solution). En revanche, si l'on applique une différence de potentiel entre les deux électrodes, il apparaît les charges électroniques dans les électrodes q_A^e et $q_C^e = -q_A^e$ (d'après l'électroneutralité du système complet et de l'électrolyte seul). Par ailleurs, il apparaît des excès de charges ioniques aux deux électrodes $q_A^{+/-}$ et $q_C^{+/-}$ avec $q_A^{+/-} = -q_C^{+/-}$ et $q_A^{+/-} = -q_A^e$, comme le montre la figure 4.8.

Le potentiel au centre de la cellule est égal à $(V_C - V_A)/2$, donc en notant

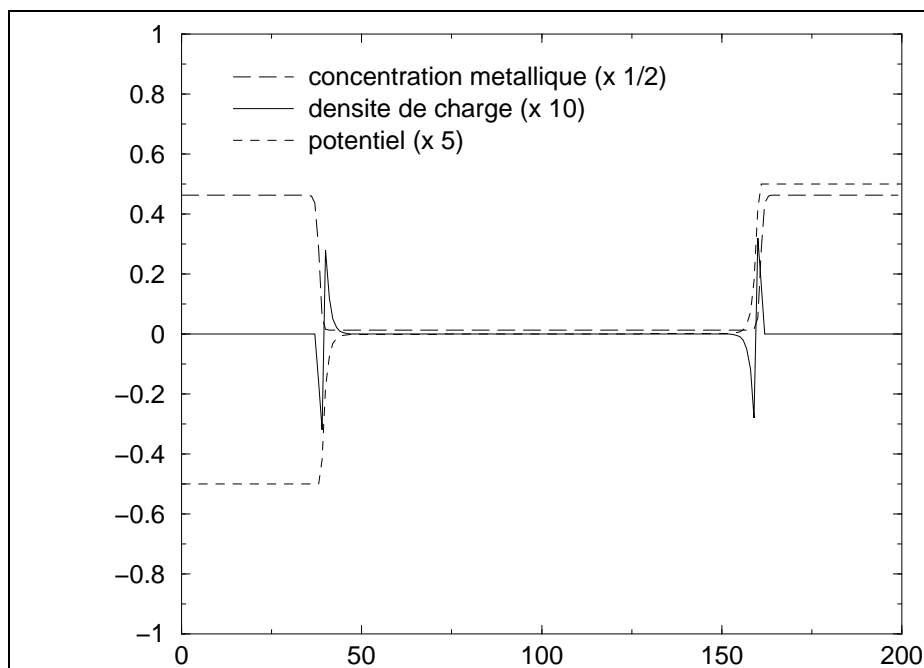


FIG. 4.8 – exemple de profils obtenus pour la densité de charge et le potentiel, pour un système symétrique, avec deux électrodes polarisables, soumises à une différence de potentiel donnée. On observe la formation de deux doubles couches dans les zones interfaciales (expérience 280).

U la différence de potentiel entre l'anode et le milieu de la solution¹ soit $U = V_A - (V_C + V_A)/2$, alors :

- lorsque $U = 0$ la charge portée par l'anode est nulle ;
- si $U > 0$ une charge $q_A(U)$ apparaît.

En considérant dans ces expériences l'autre électrode, on obtient directement par symétrie $q_A(-U)$. On peut alors déterminer la capacité différentielle

$$C_d(U) = \left(\frac{\partial q}{\partial U} \right)_{\text{composition}}$$

appelée encore capacité de Gouy-Chapman.

Enfin, en considérant l'équation de Lippman [7], différentielle de la tension de surface γ

$$d\gamma = -q_A dU - \Gamma_{\mathbf{k}}^+ d(\mu_S^+ + \mu_S^-) \quad (4.8)$$

on obtient, à composition constante, la tension de surface γ (on peut aussi déduire la capacité différentielle comme étant la dérivée seconde de $\gamma(U)$).

Notre système comporte quelques différences avec l'étude expérimentale classique : (i) le dispositif de Grahame [4] est constitué d'une électrode idéalement polarisable de mercure, d'un électrolyte KCl et d'une électrode de référence réversible de type $\text{Ag}(s)/\text{AgCl}(s)$, avec une contre-électrode. Dans la réalité expérimentale, on ne peut jamais supposer les ions comme symétriques, d'où la nécessité d'utiliser l'électrode de référence pour supprimer le degré de liberté ; (ii) la grandeur que l'on mesure est la tension de surface γ de l'électrode de Mercure, en utilisant l'équation de Lippman : à composition constante, on obtient $q(V)$ et à différence de potentiel fixée, en variant la concentration de l'électrolyte, on obtient l'adsorption du cation et de l'anion (avec la convention que $\Gamma_{\mathbf{k}}^s = 0$).

Ces expériences sont menées pour des tensions U variant sur 1 Volt (soit de l'ordre de 100 dans nos unités) autour du PZC (nul dans notre modèle). Or la figure 4.9 montre que lorsque $U \sim 1$ nous sortons du cadre de notre modèle, ce qui découle de notre choix de paramètres ($kT = 1$ et énergies d'interaction $\varepsilon^{\alpha\gamma} \sim 1$). En augmentant les énergies d'interaction (ou en diminuant la température), ce qui revient à se placer dans la limite des phases pures, on

¹Cette différence de potentiel est différente du *potentiel d'électrode* que nous avons défini à la section 3.5.1, comme la différence entre le potentiel de l'électrode et le potentiel juste à l'extérieur de l'électrode, dans la double couche de Helmholtz. L'écart entre ces deux définitions est la différence de potentiel due à la double couche diffuse.

pourrait étudier une gamme plus large de potentiel ; une autre possibilité est d'augmenter la concentration cationique dans la solution.

Ainsi, nous ne pouvons qu'étudier la gamme $U < 1$, c'est-à-dire un peu au-delà du régime de linéarisation de l'équation de Poisson-Boltzmann. On trouve un comportement linéaire pour $q(U)$ (figure 4.9), comme dans la limite de Poisson-Boltzmann linéarisé, donc une capacité différentielle constante égale à la capacité standard $C = q(U)/U$ et une tension de surface γ parabolique.

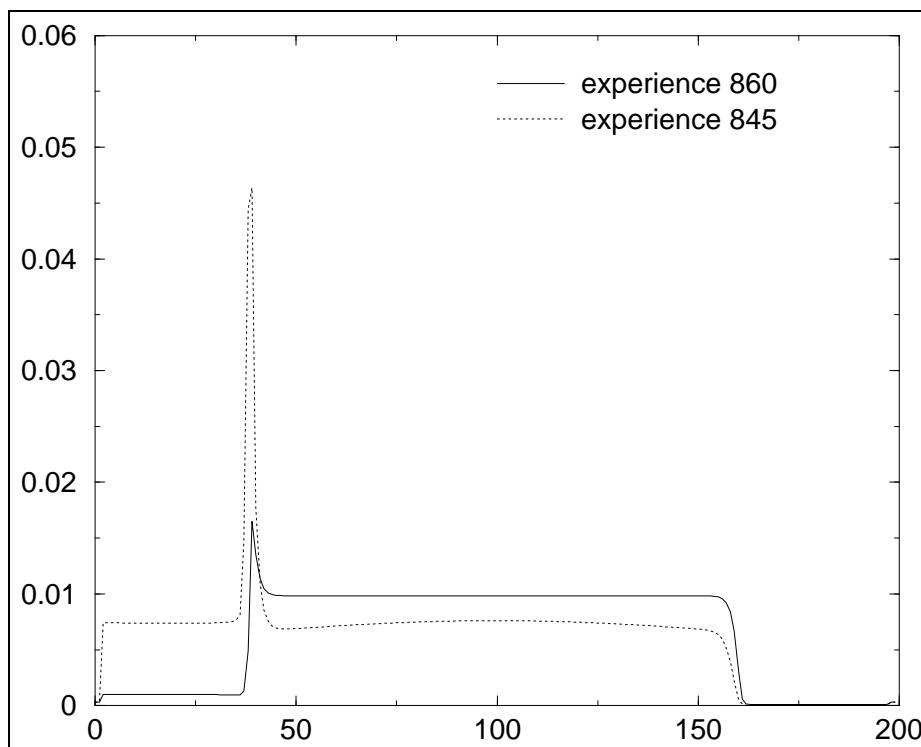


FIG. 4.9 – concentration cationique d'équilibre pour $U = 0.5$ (expérience 865) et $U = 2.0$ (expérience 845) : lorsque U (ou $V_C - V_A$) devient trop important (expérience 845), on atteint la limite de validité du modèle, car la concentration ionique dans l'électrode est du même ordre que celle de la solution.

Pour étudier plus en détail l'électrostatique de l'interface et la capacité différentielle, nous revisitons ci-dessous, dans le cadre de notre modèle, l'association, à l'équilibre, du problème de Poisson et de l'hypothèse de Boltzmann.

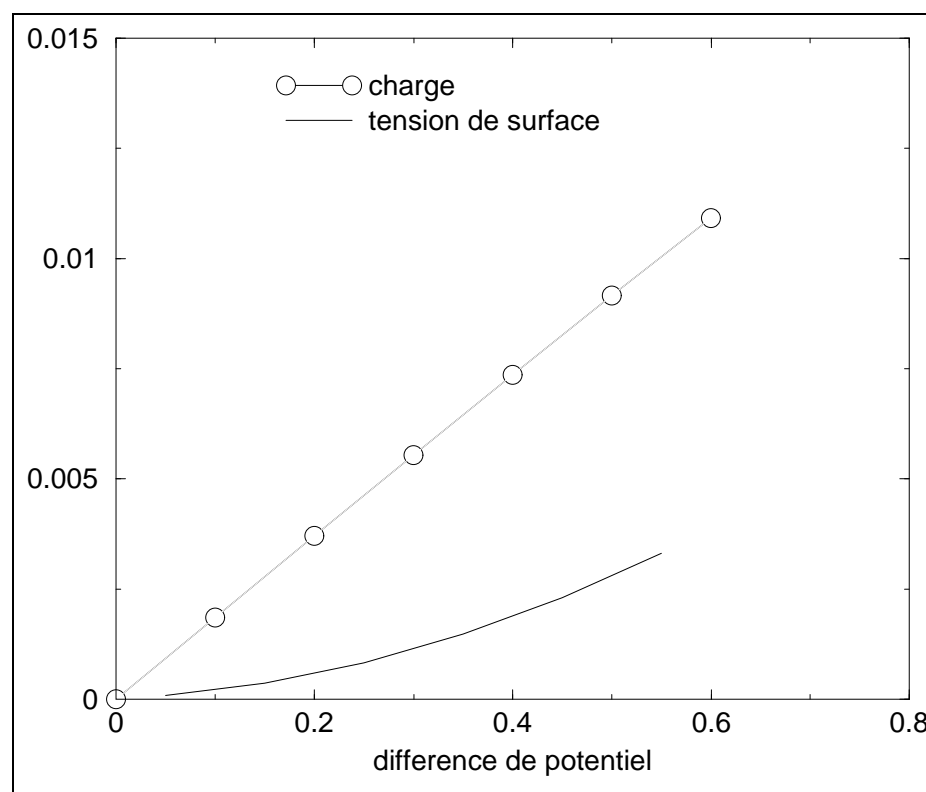


FIG. 4.10 – charge q_A et tension de surface γ en fonction de la différence de potentiel U , pour $U > 0$ ($q_A(U)$ est impaire et $U^{PZC} = 0$), et U petit (cf. figure 4.9).

Equation de Poisson-Boltzmann

Le premier modèle d'une interface métal-solution a été développé par Gouy[5] et Chapman [6]. Ce modèle fondé sur la combinaison de l'équation de Poisson avec l'hypothèse de Boltzmann. On aboutit alors à l'équation dite de Poisson-Boltzmann, donnant le potentiel de la solution à l'équilibre (les électrodes sont idéalement polarisables). Classiquement, cette équation est écrite dans la solution, en tenant compte uniquement des charges ioniques (les charges électroniques de surface sont contenues dans la condition aux limites $V = V_{C/A}$ ([1] p. 22)). Dans notre modèle de champ moyen, nous ne pouvons faire cette séparation (cf section 3.3.2 page 43), l'équation de Poisson (Eq. (3.26)) contient donc également les charges électroniques dans les sources du potentiel :

$$\Delta V_{\mathbf{k}} = -\frac{1}{\varepsilon} \sum_{\alpha=\{+,-,e\}} p_{\mathbf{k}}^{\alpha} q^{\alpha} \quad (4.9)$$

Or pour $\alpha \in \{+, -\}$, la concentration $p_{\mathbf{k}}^{\alpha}$ satisfait à la condition de Boltzmann (Eq. (3.23))

$$p_{\mathbf{k}}^{\alpha} = C^{\alpha} p_{\mathbf{k}}^v \exp \left[-\beta \left(q^{\alpha} V_{\mathbf{k}} - \sum_{\beta \in \{0,s\}} \sum_{\mathbf{a}} \varepsilon^{\alpha\beta} p_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^{\beta} \right) \right] \quad (4.10)$$

où C^{α} est une constante dépendant de l'espèce α , que l'on détermine à un endroit où les grandeurs prennent des valeurs connues, par exemple au sein de la solution où $V_{\mathbf{k}} = 0$ à l'équilibre,

$$p_S^{\alpha} = C^{\alpha} p_S^v \exp [\beta z (\varepsilon^{\alpha s} p_S^s + \varepsilon^{\alpha 0} p_S^0)] \quad , \quad \alpha \in \{+, -\}.$$

p_S^{α} , p_S^s et p_S^0 sont les concentrations au sein de la solution, suffisamment loin des électrodes. Or dans le cadre de notre étude, on suppose toujours $\varepsilon^{+0} = \varepsilon^{-0}$, $\varepsilon^{+s} = \varepsilon^{-s}$ et l'électrolyte binaire ($p_S^- = p_S^+$), d'où

$$C^+ = C^- = p_S^{\alpha} / p_S^v \exp [-\beta z (\varepsilon^{\alpha s} p_S^s + \varepsilon^{\alpha 0} p_S^0)] \quad , \quad \alpha = + \text{ ou } -$$

On remarque que C^{α} est l'activité de l'espèce α dans la zone de potentiel nul, ce qui était prévisible puisque l'hypothèse de Boltzmann est de supposer le potentiel électrochimique uniforme. L'équation (4.10) se réécrit :

$$p_{\mathbf{k}}^{\alpha} = p_S^{\alpha} \exp (-\beta q^{\alpha} V_{\mathbf{k}}) p_{\mathbf{k}}^v / p_S^v \exp [\beta (E_{\mathbf{k}}^{\alpha} - E_S^{\alpha})]$$

avec $E_{\mathbf{k}}^{\alpha} = -\sum_{\beta \in \{0,s\}} \sum_{\mathbf{a}} \varepsilon^{\alpha\beta}$ et E_S^{α} est l'énergie d'une espèce α sur la surface. Il est alors possible de séparer cette concentration en deux termes, *séparés spatialement*

$$p_{\mathbf{k}}^{\alpha} = p_{\mathbf{k}}^{\alpha,H} \mathcal{H}_{\mathbf{k}} + p_{\mathbf{k}}^{\alpha,GC} (1 - \mathcal{H}_{\mathbf{k}}) \quad (4.11)$$

avec

$$\begin{cases} p_{\mathbf{k}}^{\alpha,GC} = p_S^{\alpha} (p_{\mathbf{k}}^v/p_S^v) \exp(-\beta q^{\alpha} V_{\mathbf{k}}) \\ p_{\mathbf{k}}^{\alpha,H} = p_{\mathbf{k}}^{\alpha,GC} \exp[\beta (E_{\mathbf{k}}^{\alpha} - E_S^{\alpha})] \end{cases}$$

et la fonction de Heaviside définie par

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\mathbf{k}} &= 1 \text{ si } E_{\mathbf{k}}^{\alpha} - E_S^{\alpha} \neq 0 \\ \mathcal{H}_{\mathbf{k}} &= 0 \text{ sinon,} \end{aligned}$$

la fonction $\mathcal{H}_{\mathbf{k}}$ est donc non nulle aux sites d'adsorption.

La première contribution étant celle du modèle de *Gouy-Chapman* ($p_{\mathbf{k}}^{\alpha,GC}$) et la seconde localisée à l'interface, c'est-à-dire dans la zone où $E_{\mathbf{k}}^{\alpha} \neq E_S^{\alpha}$, correspondant à la double couche de *Helmholtz* ($p_{\mathbf{k}}^{\alpha,H}$). Cette dernière contribution rend compte de l'adsorption, d'autant plus importante que : (i) la concentration du volume $p_{\mathbf{k}}^{\alpha,GC}$ est importante et (ii) que l'affinité avec la surface $E_{\mathbf{k}}^{\alpha} - E_S^{\alpha}$ est grande.

La concentration d'excès électronique à l'équilibre vérifie (Eq. (3.33)) :

$$\delta p_{\mathbf{k}}^e = D(E_F) e V_{\mathbf{k}} \quad (4.12)$$

On peut obtenir une équation de Poisson-Boltzmann en introduisant (4.12) et (4.11) dans (4.9), et après linéarisation des exponentielles, en supposant $q^{\alpha} V_{\mathbf{k}}^{\alpha} \ll kT$,

$$\Delta V_{\mathbf{k}} = (\kappa_s^2 + \kappa_H^2 (p_{\mathbf{k}}^v, p_{\mathbf{k}}^0, p_{\mathbf{k}}^s) + \kappa_D^2) V_{\mathbf{k}} - \frac{1}{\epsilon} \Gamma_H (p_{\mathbf{k}}^v, p_{\mathbf{k}}^0, p_{\mathbf{k}}^s) \quad (4.13)$$

avec

$$\Gamma_H (p_{\mathbf{k}}^v, p_{\mathbf{k}}^0, p_{\mathbf{k}}^s) = q^+ p_S^+ (p_{\mathbf{k}}^v/p_S^v) (\exp[\beta (E_{\mathbf{k}}^+ - E_S^+)] - \exp[\beta (E_{\mathbf{k}}^- - E_S^-)]) \quad (4.14)$$

et

$$\kappa_s^2 = D(E_F) e^2 / \epsilon \quad (4.15)$$

$$\begin{aligned} \kappa_H^2(p_{\mathbf{k}}^v, p_{\mathbf{k}}^0, p_{\mathbf{k}}^s) &= (p_{\mathbf{k}}^v / p_{\mathbf{S}}^v) \frac{\beta}{\epsilon} (q^+)^2 p_{\mathbf{S}}^+ (\exp [\beta (E_{\mathbf{k}}^+ - E_{\mathbf{S}}^+)]) \\ &\quad + \exp [\beta (E_{\mathbf{k}}^- - E_{\mathbf{S}}^-)]) \mathcal{H}_{\mathbf{k}} \end{aligned} \quad (4.16)$$

$$\kappa_D^2(p_{\mathbf{k}}^v) = (p_{\mathbf{k}}^v / p_{\mathbf{S}}^v) \frac{\beta}{\epsilon} \sum_{\alpha} (q^{\alpha})^2 p_{\mathbf{S}}^{\alpha} (1 - \mathcal{H}_{\mathbf{k}}) \quad (4.17)$$

où α est indifféremment $+$ ou $-$, $1/\kappa_D$ est la longueur de Debye obtenue classiquement. Il est habituel d'introduire la force ionique

$$I = \sum_{\alpha=+, -} n_{\alpha}^2 p_{\mathbf{S}}^{\alpha} \quad (4.18)$$

où n_{α} est le nombre de charges portées par l'ion de l'espèce α et la longueur de Bjerrum

$$L_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon kT} \quad (4.19)$$

qui correspond à la distance séparant deux particules chargées ressentant une attraction ou répulsion égale à kT . Alors

$$\kappa_D = \sqrt{4\pi L_B I} \quad (4.20)$$

Dans notre modèle, nous obtenons une équation de Poisson-Boltzmann linéarisée (4.13) avec, en comparaison de celle obtenue classiquement [1], une expression pour deux autres contributions à la chute du potentiel : l'effet de l'extension de la charge d'espace électronique dans le métal (on retrouve $\lambda_s^{-2} = \kappa_s^2$ introduit à la section 3.4) et la double couche de Helmholtz dans la zone de l'interface (κ_H^2 qui suppose la connaissance de $p_{\mathbf{k}}^v$, $p_{\mathbf{k}}^0$ et $p_{\mathbf{k}}^s$). Cette contribution contient deux termes (on rappelle que $E_{\mathbf{k}}^{\alpha}$ est l'énergie d'interaction de l'ion α avec le solvant et le métal) :

— le premier est une contribution à l'écrantage $\kappa_H^2(p_{\mathbf{k}}^v, p_{\mathbf{k}}^0, p_{\mathbf{k}}^s)$, donc une correction à la force ionique dans cette zone, d'autant plus importante que l'adsorption est importante et *symétrique* ;

— le second $\Gamma_H(p_{\mathbf{k}}^v, p_{\mathbf{k}}^0, p_{\mathbf{k}}^s)$ est la densité de charge des espèces adsorbées, cette fois-ci, d'autant plus importante que l'adsorption est importante et *asymétrique*.

Capacité différentielle

Les trois contributions de (4.13) étant *séparées spatialement*, la différence de potentiel totale U est la somme de trois contributions, notées respectivement U_s , U_H et U_{GC} soit

$$U = U_s + U_H + U_{GC}$$

soit, *en dérivant* par rapport à q_A , la capacité différentielle C_d vérifie

$$\frac{1}{C_d} = \frac{1}{C_s} + \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} . \quad (4.21)$$

A chacune des contributions correspond une *chute* de potentiel, donc la capacité totale est diminuée par chacune des contribution, ce que montre la relation (4.21).

Pour comprendre intuitivement la notion de capacité (différentielle ou non, les deux définitions étant équivalentes puisque les fonctions U et q_A sont proportionnelles), on rappelle que la différence de potentiel U engendrée par la distribution globalement neutre ρ (l'intégration de ρ donne $q_A^{+/-} + q_A^e = 0$), est l'intégration du champ électrique sur le domaine où ρ est non nul, donc après intégration par parties et utilisation de l'équation de Poisson (on se place dans la limite continue),

$$U = \frac{1}{\epsilon} \int z \rho(z) dz \quad (4.22)$$

soit en notant \mathcal{P} le moment dipolaire

$$\mathcal{P} = \int z \rho(z) dz,$$

l'équation (4.22) montre que la chute de potentiel U est proportionnelle au moment dipolaire de l'interface.

Dans le cadre de notre modèle, on peut par exemple s'intéresser à l'effet de l'adsorption sur la capacité totale. Notons que l'étude de l'adsorption spécifique est beaucoup moins avancée que celle de l'adsorption du solvant ([8] p.220). Ainsi, la différence de potentiel U étant fixée, donc le moment dipolaire aussi, on pourrait étudier comment l'adsorption modifie la charge q_A (soit $\int |\rho(z)| dz/2$ à $\int z \rho(z) dz$ fixé).

4.2.2 Electrode réversible

Dans cette autre limite, où la cinétique de transfert est très rapide devant les autres cinétiques, une relation supplémentaire

$$\tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^0 - (\tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^+ + \tilde{\mu}_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^e) = 0$$

lie les potentiels électrochimiques, au voisinage de l'électrode, des espèces métallique, cationique et électronique. Cette relation est l'équation de Nernst (voir section 3.5.4), qui supprime un degré de liberté dans le système : la différence de potentiel à travers l'électrode est, pour une électrode donnée, liée aux activités du métal et du cation en solution.

En plongeant un morceau de métal dans un électrolyte, dont le cation est de la même espèce que le métal, si la concentration électrolytique est supérieure à une certaine valeur, on observe une déposition de cations sur une ou deux couches atomiques, et dans le cas contraire une légère dissolution du métal ². Pour modéliser cette expérience élémentaire, on n'applique aucune différence de potentiel entre les électrodes, notre cellule étant alors entièrement symétrique. Plutôt que de faire varier la concentration, ce qui est plus délicat à réaliser numériquement (cf. procédure de préparation d'un système initialement à l'équilibre thermodynamique), nous modifions le paramètre E_F . Dans la simulation numérique, pour les paramètres de concentration de l'expérience 627, l'équilibre thermodynamique initial est l'équilibre électrochimique si l'on choisit $E_F^0 = 4,42$: en effet, les figures 4.11 et 4.12 illustrent que les variations de concentration et de potentiel sont très faibles (écart à l'électroneutralité inférieur à 1% et saut de potentiel de l'ordre de $10^{-4}V$).

Pour $E_F > E_F^0$, les cations en solution se déposent sur les deux électrodes pour atteindre le nouvel équilibre et pour $E_F < E_F^0$ les électrodes vont se dissoudre. Dans chaque cas, le système est globalement neutre électriquement, les charges électroniques d'un signe compensant exactement les charges ioniques, mais le métal ou l'électrolyte seul ne sont pas électroneutres. Il apparaît une différence de potentiel entre le métal et l'électrolyte. Considérons par exemple le cas $E > E_F^0$: la déposition de cations sur les deux électrodes rend la solution globalement négative électriquement, et les électrodes chargées positivement (cf. figures 4.14 et 4.13). Il apparaît alors une chute de potentiel entre le métal

²cette expérience est à ne pas confondre avec l'arbre de Diane (morceau de plomb plongé dans une solution de sel d'argent), dans laquelle la croissance est plus importante, car résulte d'une pile interne entre deux couples rédox différents Pb/Pb^{2+} et Ag/Ag^+ .

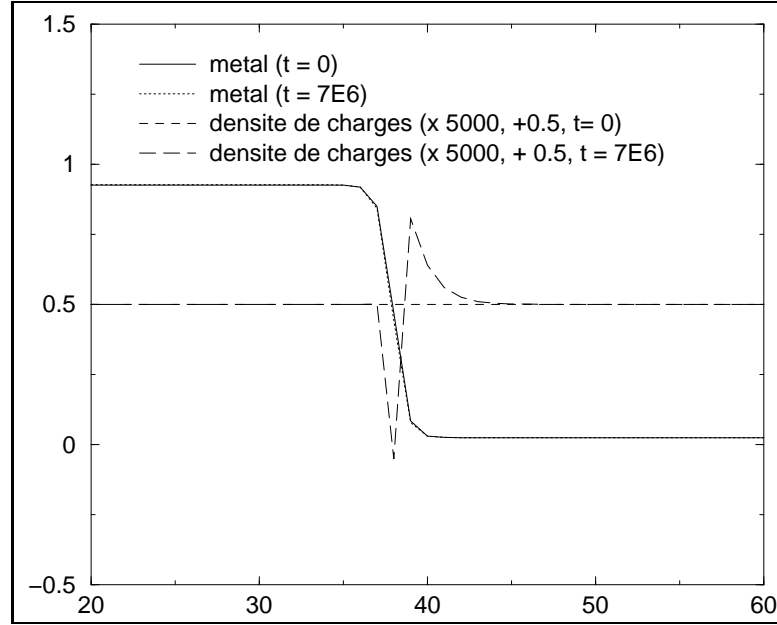


FIG. 4.11 – concentration métallique et densité de charges initialement, et lorsque l'équilibre est atteint : les variations entre ces deux états sont négligeables. Ainsi, le choix de l'énergie de Fermi $E_F = E_F^0$ ne perturbe pas l'équilibre thermodynamique par l'introduction du transfert électronique (expérience 627, $E_F^0 = 4,42$) (expérience 627).

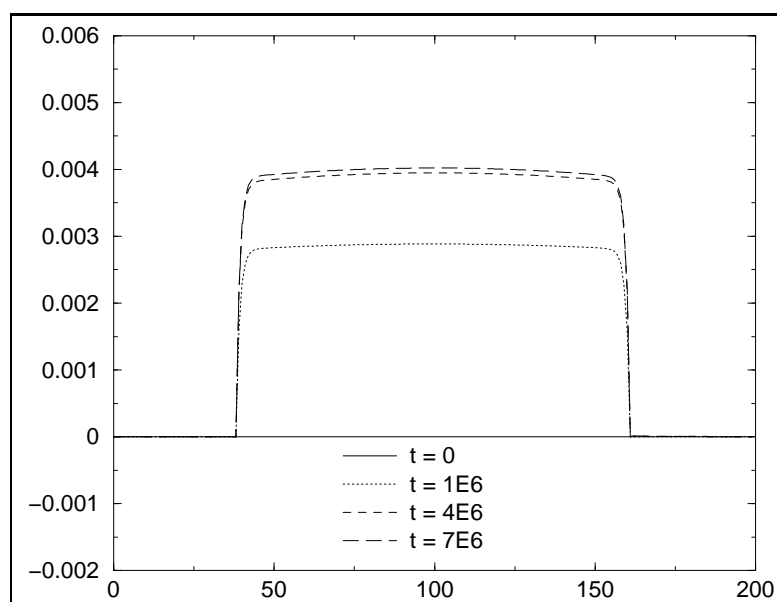


FIG. 4.12 – évolution du potentiel électrostatique au cours du temps : le saut de potentiel est de l'ordre de 10^{-3} avec $kT = 1$ (soit de l'ordre de $10^{-4}V$ avec les valeurs usuelles des grandeurs physiques) (expérience 627).

et la solution (cf. figure 4.15). A la fin du temps de l'expérience, on atteint un équilibre dans les zones actives, mais pas l'uniformité des potentiels électrochimiques, ainsi la variation, très faible, de la concentration cationique résulte, dans cette limite, de la compensation des termes de transport cationique et de transfert électronique (cf. figure 4.16).

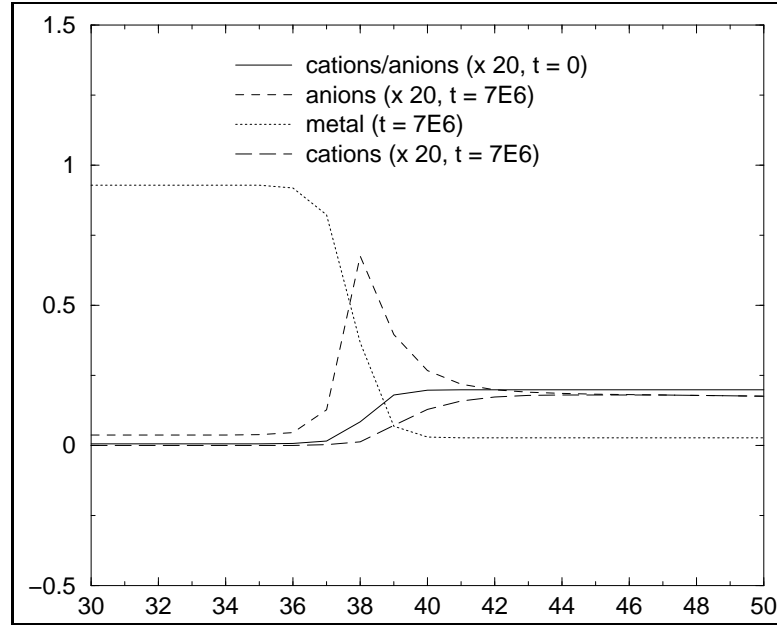


FIG. 4.13 – lorsque $E_F > E_F^0$, on observe une déposition de cations sur les électrodes, jusqu'à atteindre un nouvel état d'équilibre dans les zones actives : la concentration de cations diminue donc dans le système, et il apparaît une plus forte concentration d'anions aux interfaces. Le système étant symétrique, on ne représente ici, et dans les figures suivantes, que la moitié de la cellule, le métal étant à gauche (expérience 628).

Diminuer fortement E_F par rapport à la valeur de l'électrode concernée revient à remplacer cette électrode par une électrode beaucoup plus noble, comme dans les expériences d'*underpotential deposition*.

Pendant la durée de l'expérience, les potentiels électrochimiques ne s'uniformisent que dans les zones actives (on rappelle que par définition, dans une région active pour l'espèce α , la mobilité $\tilde{M}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{a}}^\alpha$ est suffisante pour que l'espèce ne soit pas cinétiquement bloquée, à l'échelle de temps de l'expérience).

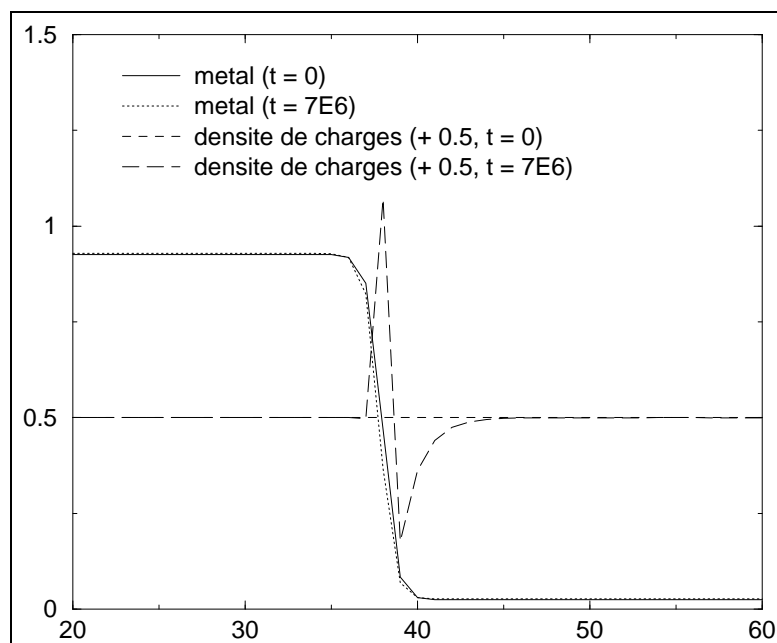


FIG. 4.14 – La double couche à l'interface métal/solution est constituée d'un défaut d'électrons dans le métal (soit une charge électronique positive) et d'anions dans la solution. Cette double couche est située au milieu de l'interface continue. On remarque également que l'échelle caractéristique de la partie électronique λ_s est plus petite que celle de la partie ionique λ_D (expérience 628).

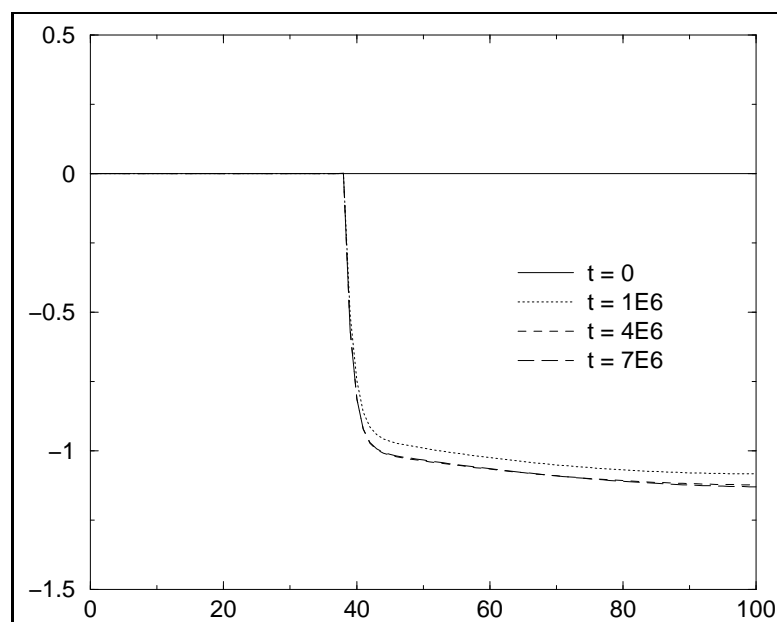


FIG. 4.15 – le potentiel électrostatique chute dans la solution, consécutivement à l'apparition de la double couche (expérience 628).

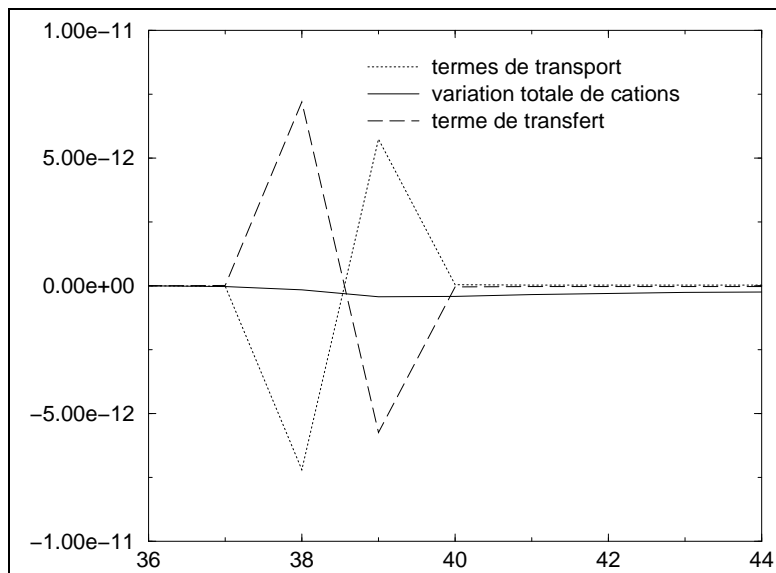


FIG. 4.16 – variations de la concentration métallique (composante de transport, de transfert et résultante), autour d’une électrode (sites en abscisse) : l’équilibre n’est obtenu que dans les zones actives, donc les potentiels électrochimiques ne sont pas uniformes sur tout le système : en conséquence, pour les cations par exemple, les contributions de transport et de transfert se compensent à l’interface métal/solution mais pas dans l’électrolyte (expérience 628).

On atteint un régime d'équilibre à l'échelle du temps d'expérience, c'est-à-dire avec des concentrations n'évoluant presque plus, où pour chaque espèce impliquée dans le transfert, la contribution liée au transfert est compensée par la contribution de transport.

La présence d'un terme de transfert électronique non-linéaire et dépendant de gradients de potentiels électrochimiques dans les équations cinétiques de champ moyen électrochimiques, il n'est pas *a priori* évident que dans la limite théorique (où l'on attend un temps infiniment long) les potentiels électrochimiques s'uniformisent, à l'instar du cas où le transfert est absent.

Montrons qu'un état d'équilibre ne peut exister avec des potentiels électrochimiques non uniformes, par compensation des contributions du transport et du transfert électronique. On se place dans le cas simplifié de la limite de l'interface infiniment mince, donc les potentiels électrochimiques sont uniformes dans les électrodes et la solution, valeurs couplées par le transfert électronique

$$\mu_{\mathcal{C}/\mathcal{A}}^e + \mu_{\mathcal{C}/\mathcal{A}}^+ = \mu_{\mathcal{C}/\mathcal{A}}^0 \quad (4.23)$$

$$\mu_{\mathcal{S}}^e + \mu_{\mathcal{S}}^+ = \mu_{\mathcal{S}}^0 \quad (4.24)$$

Donc si on introduit $\delta\mu^\alpha = \mu_{\mathcal{S}}^\alpha - \mu_{\mathcal{C}/\mathcal{A}}^\alpha$ différence supposée de potentiel électrochimique à l'interface, alors par différence de (4.24) et (4.23)

$$\delta\mu^e + \delta\mu^+ = \delta\mu^0 \quad (4.25)$$

Qualitativement, on s'attendrait à une oxydation en \mathcal{C}/\mathcal{A} et une réduction en \mathcal{S} compensée par des courants égaux de particules :

- de métal de \mathcal{S} à \mathcal{C}/\mathcal{A}
 - de cations et d'électrons de \mathcal{C}/\mathcal{A} à \mathcal{S}
- donc $\delta\mu^e, \delta\mu^+ < 0$ et $\delta\mu^0 > 0$.

Le terme de transfert électronique pour $+, 0$ est en \mathcal{C}/\mathcal{A} et en \mathcal{S} pour e

$$\begin{aligned} \sigma_{\mathcal{C}/\mathcal{A},\mathcal{S}} &= \omega^* \left(\exp \left(\mu_{\mathcal{C}/\mathcal{A}}^+ + \mu_{\mathcal{S}}^e \right) - \exp \left(\mu_{\mathcal{C}/\mathcal{A}}^0 \right) \right) \\ &= \omega^* \exp \left(\mu_{\mathcal{C}/\mathcal{A}}^0 \right) (\exp \delta\mu^e - 1) \end{aligned}$$

et pour e en \mathcal{C}/\mathcal{A} et en \mathcal{S} pour $+, 0$

$$\begin{aligned} \sigma_{\mathcal{S},\mathcal{C}/\mathcal{A}} &= \omega^* \left(\exp \left(\mu_{\mathcal{S}}^+ + \mu_{\mathcal{C}/\mathcal{A}}^e \right) - \exp \left(\mu_{\mathcal{S}}^0 \right) \right) \\ &= \omega^* \exp \left(\mu_{\mathcal{C}/\mathcal{A}}^0 \right) (\exp \delta\mu^+ - \exp \delta\mu^0) \end{aligned}$$

Les courants de particule $J_{\mathcal{C}/\mathcal{A} \rightarrow \mathcal{S}}^\alpha$ de l'espèce $\alpha = 0, +, e$ de \mathcal{C}/\mathcal{A} à \mathcal{S} est proportionnel à $\delta\mu^\alpha$ vérifient

$$J_{\mathcal{C}/\mathcal{A} \rightarrow \mathcal{S}}^e = J_{\mathcal{C}/\mathcal{A} \rightarrow \mathcal{S}}^+ = -J_{\mathcal{C}/\mathcal{A} \rightarrow \mathcal{S}}^0 = J > 0 \quad (4.26)$$

et

$$\sigma_{\mathcal{S}, \mathcal{C}/\mathcal{A}} = \sigma_{\mathcal{C}/\mathcal{A}, \mathcal{S}} = \sigma < 0, \quad (4.27)$$

Le bilan en chaque site et pour chaque espèce étant

$$J = -\sigma. \quad (4.28)$$

De (4.27), on déduit

$$\exp \delta\mu^e - 1 = \exp \delta\mu^+ - \exp \delta\mu^0$$

or, avec (4.25)

$$\exp \delta\mu^e \exp \delta\mu^+ = \exp \delta\mu^0$$

en éliminant $\exp \delta\mu^0$

$$\exp \delta\mu^e (1 + \exp \delta\mu^+) = 1 + \exp \delta\mu^+$$

or $1 + \exp \delta\mu^+ \neq 0$ donc $\delta\mu^e = 0$. Donc le courant d'électrons est nul, donc les autres courants aussi, d'après (4.26), soit $\delta\mu^\alpha = 0$ pour $\alpha = +, 0$.

Si on choisit l'expression (3.5.3) pour le transfert, alors (4.27) s'écrit

$$\exp(\alpha_1 \delta\mu^e) - \exp(\alpha_2 \delta\mu^e) = \exp[\alpha_1 (\delta\mu^+ - \delta\mu^0)] - \exp[\alpha_2 (\delta\mu^+ - \delta\mu^0)]$$

soit avec (4.25)

$$\sinh(\alpha_1 \delta\mu^e) = \sinh(\alpha_2 \delta\mu^e).$$

Or nécessairement $\alpha_1 \neq \alpha_2$ puisque $\alpha_1 - \alpha_2 = 1$, donc la seule solution est $\delta\mu^e = 0$ et l'on conclut comme précédemment.

Remarque

Considérer le transfert électronique comme possible en tout point du système — même s'il n'est probable qu'autour des interfaces et pratiquement négligeable ailleurs, est un aspect fondamental dans un modèle de champ moyen. Si l'on suppose un transfert électronique uniquement sur les derniers sites des électrodes et les premiers sites de la solution, nous perdons les équations (4.23) et (4.24), et finalement on pourrait trouver un équilibre avec des potentiels électrochimiques non uniformes.

Remarque

Dans notre modèle le PZC est toujours nul, car : (i) expérimentalement on a mesuré le potentiel d'électrode par rapport à une électrode de référence, et (ii) notre modèle ne prend pas en compte le dipôle de surface (cf. modèle de jellium) qui apparaît en l'absence de différence de potentiel appliquée : pour une distribution $\rho(x)$ de charges électroniques dipolaire (ie $\int \rho(x) dx = 0$), le saut de potentiel est $\frac{1}{\epsilon} \int x \rho(x) dx$.

4.3 Croissances

4.3.1 Modèle de Chazalviel

La prochaine étape, pour valider notre modèle, est de le comparer au modèle macroscopique de croissance électrochimique de Chazalviel [2]. Les équations utilisées sont des équations de diffusion-migration, dans la limite de grande dilution (coefficients de diffusion et mobilités indépendants de la concentration), sans convection et avec un transfert électronique nernstien (électrodes réversibles). Toutes les équations de notre modèle, considérées avec les hypothèses suivantes :

- limite de l'interface infiniment mince ;
- limite continue ;
- limite de grande dilution ;
- transfert rapide, *i.e* préfacteur cinétique de transfert électronique ω^* très grand *ou* différence de potentiel importante,

convergent vers les équations du modèle de Chazalviel. Nous allons cependant étudier le comportement de notre modèle en ne nous plaçant que dans l'hypothèse d'un électrolyte dilué et d'un transfert rapide.

Simulations

Nous considérons donc une cellule unidimensionnelle de 200 sites de longueur, avec deux électrodes identiques de 40 sites d'épaisseur. A l'instant initial, avant application de la différence de potentiel, le système métal/solvant/électrolyte est à l'équilibre thermodynamique. Le choix de l'énergie de Fermi est tel que cet équilibre correspond également à l'équilibre électrochimique en l'absence de différence de potentiel appliqué : ceci permet d'éviter

un régime transitoire avec dissolution ou déposition sur les deux électrodes.

Lorsqu'on applique une différence de potentiel, après une très rapide uniformisation du potentiel dans les électrodes, les espèces ioniques commencent à migrer, les doubles couches apparaissent aux interfaces (figures 4.21 et 4.22), la réduction démarre à la cathode (déposition, figure 4.18) et l'oxydation à l'anode (dissolution, figure 4.17). On remarque que le profil de la concentration métallique à travers l'électrode est conservé, et que le métal se dépose à la même concentration que celle de l'électrode ³.

Dans la solution, l'évolution des concentrations ioniques (figures 4.19 et 4.20) est la même que celle du modèle de Chazalviel : pour les deux espèces, il se forme progressivement un gradient de concentration entre l'anode et la cathode. Dans la région d'interface, qui échappe au modèle de Chazalviel, on observe pour les ions un comportement intéressant : un pic de concentration cationique apparaît à la cathode (accompagné d'une distribution électronique dans le métal à l'interface) et la concentration anionique augmente à l'anode.

La figure 4.22 montre la distribution de charges totale à la cathode à différents temps successifs, où l'on peut observer un excès des cations sur les anions, sur une distance d'environ 30 sites. Cette distribution de charges étendue est responsable d'une chute de potentiel plus importante à la cathode qu'à l'anode, comme l'indique la figure 4.23. En d'autres termes, le moment dipolaire ⁴ des charges de la double couche cathodique est supérieur à celui des charges anodiques : la chute de potentiel associée est donc supérieure. En résumant, au bout d'un certain temps, le domaine de l'électrolyte peut être divisé en quatre sous-domaines : la double couche cathodique, suivie d'une zone de déplétion de l'anion, puis une région électroneutre où les gradients de concentration sont à peu près constants, puis la double couche anodique. La zone de déplétion anionique joue un rôle crucial dans la naissance d'arborescences [2] : le champ électrique intense dans cette région proche de l'interface amplifie l'instabilité laplacienne de l'interface plane, laquelle ne peut évidemment pas être vue en une dimension.

³Ceci s'explique par le fait que notre état initial est à l'équilibre en l'absence de potentiel appliqué, et que l'on n'est pas trop loin de l'équilibre lorsque ce dernier est appliqué.

⁴pour un dipôle de densité de charges $\rho(x)$, la variation de potentiel associée est $\Delta V = (1/\epsilon) \int x\rho(x) dx$ donc proportionnelle au moment dipolaire.

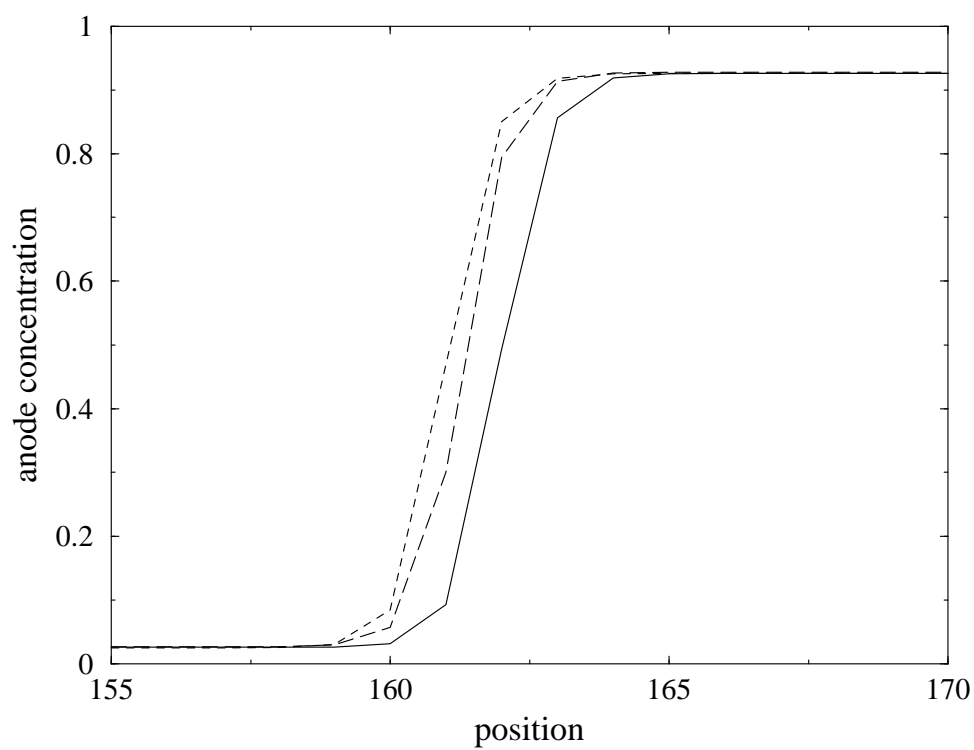


FIG. 4.17 – dissolution du métal à l’anode (électrode à droite sur la figure) aux temps $t = 0$ (pointillés), $t = 0.5 \times 10^5$ (tirets) et $t = 5 \times 10^5$ (trait plein). Le dernier temps correspond à la déposition (ou la dissolution) d’une couche de métal (expérience 616).

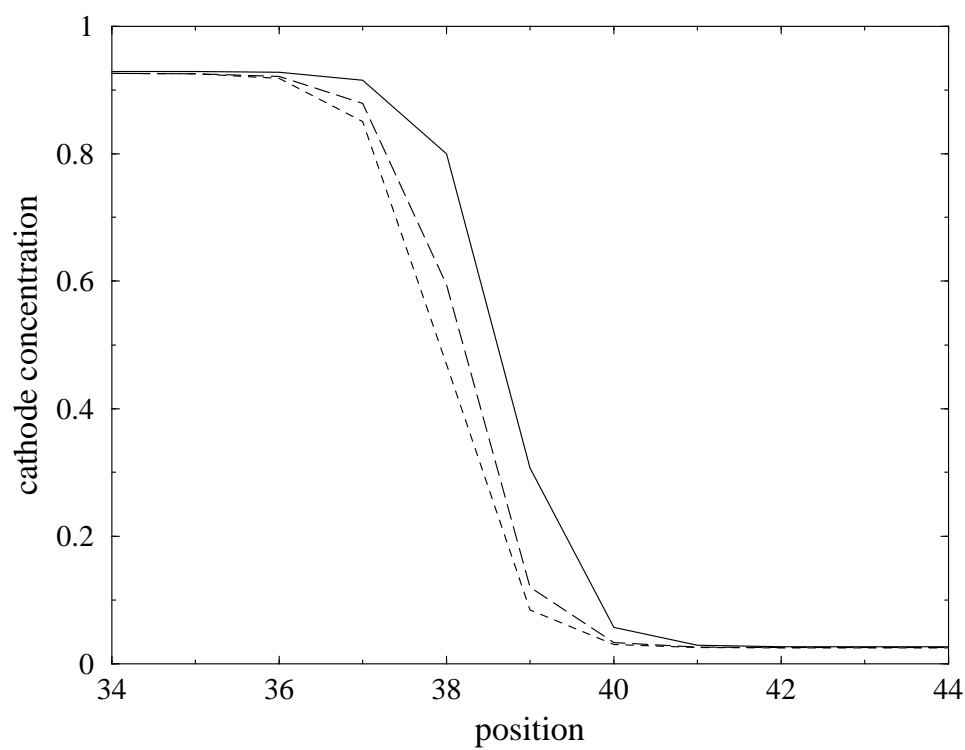


FIG. 4.18 – électrodéposition à la cathode (électrode à gauche), aux temps $t = 0$ (pointillés), $t = 0.5 \times 10^5$ (tirets) et $t = 5 \times 10^5$ (trait plein). Le dernier temps correspond à la déposition (ou la dissolution) d'une couche de métal (expérience 616).

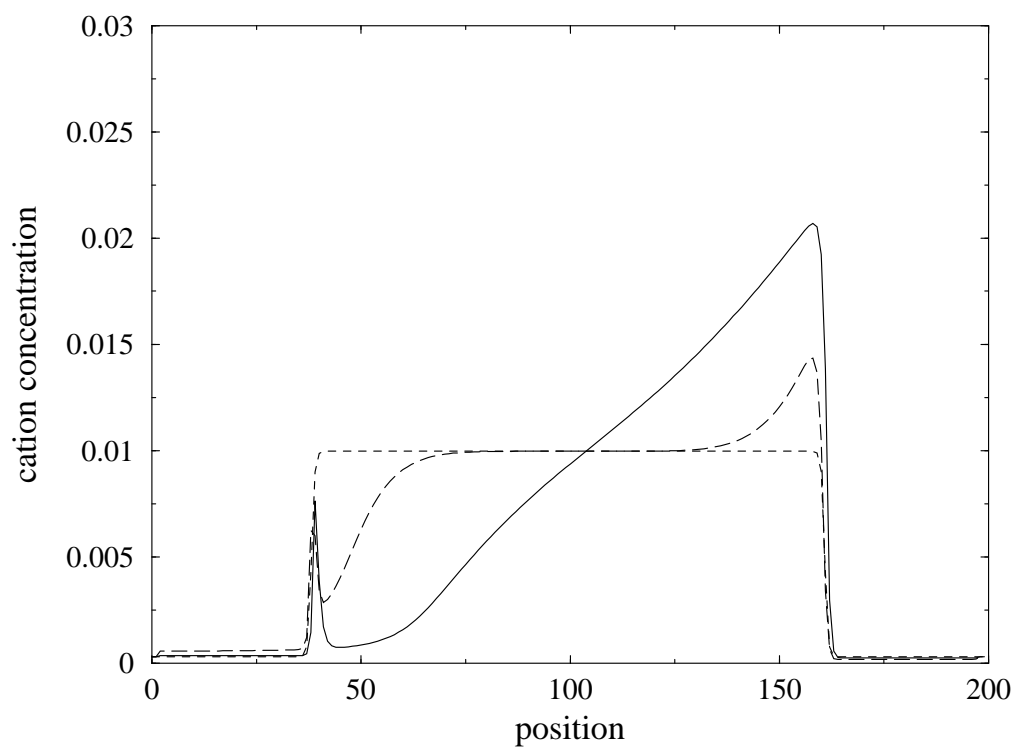


FIG. 4.19 – profils de concentration des cations aux temps $t = 0$ (pointillés), $t = 0.5 \times 10^5$ (tirets) et $t = 5 \times 10^5$ (trait plein).

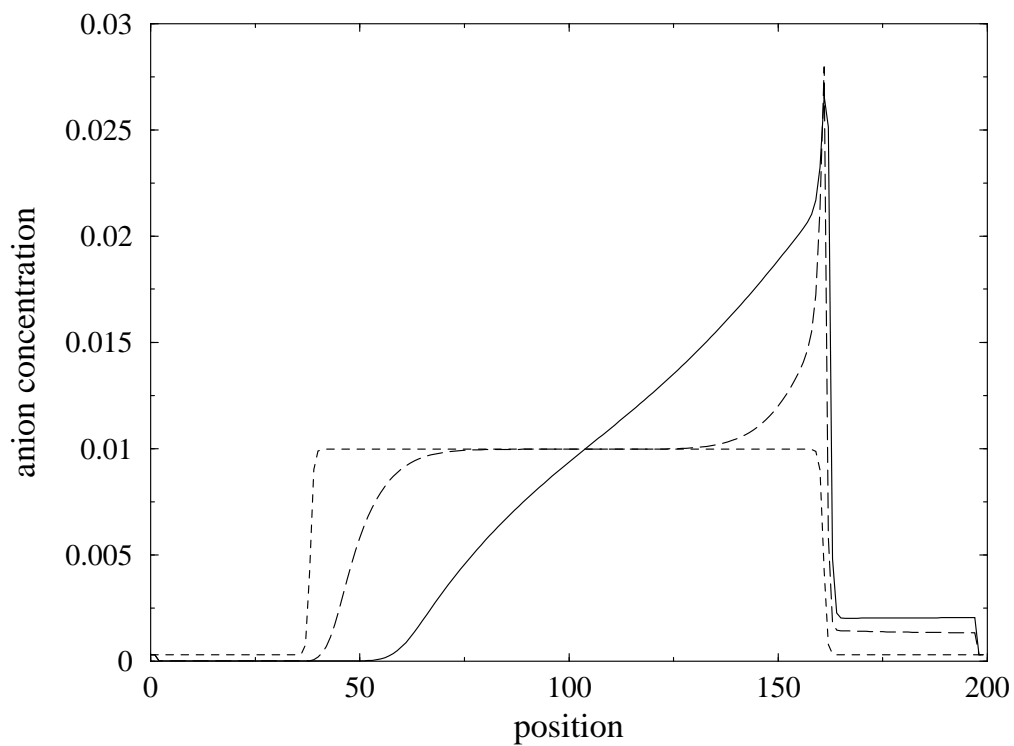


FIG. 4.20 – profils de concentration des anions, aux temps $t = 0$ (pointillés), $t = 0.5 \times 10^5$ (tirets) et $t = 5 \times 10^5$ (trait plein).

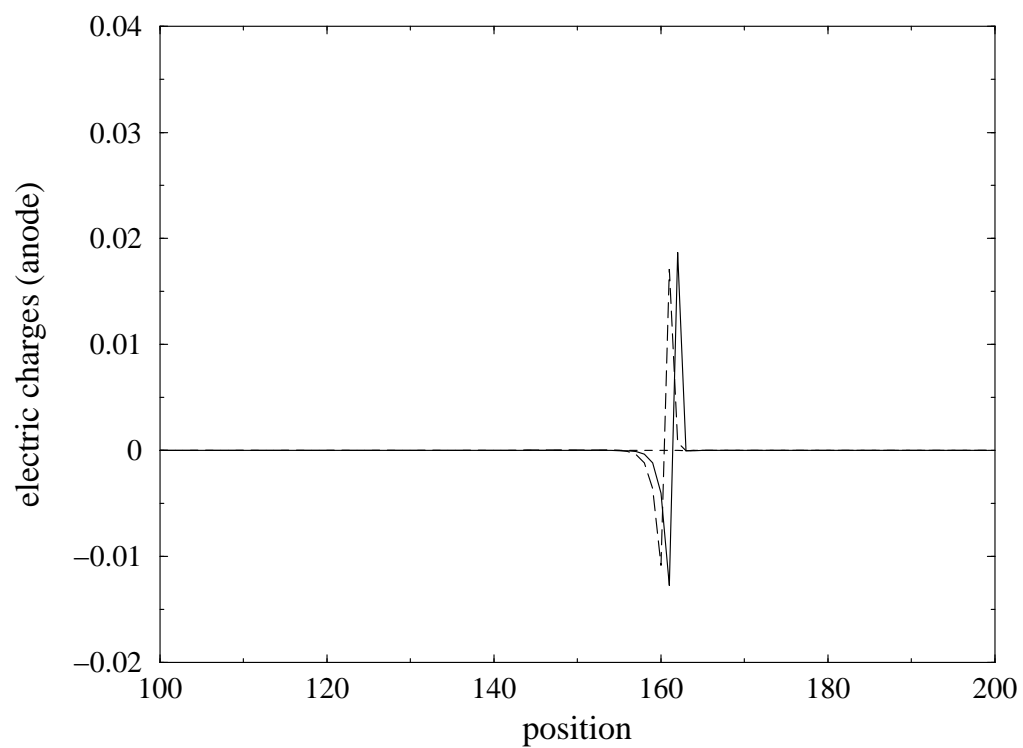


FIG. 4.21 – distribution de charges à l'anode aux temps $t = 0.5 \times 10^5$ (tirets) et $t = 5 \times 10^5$ (trait plein) (expérience 616).

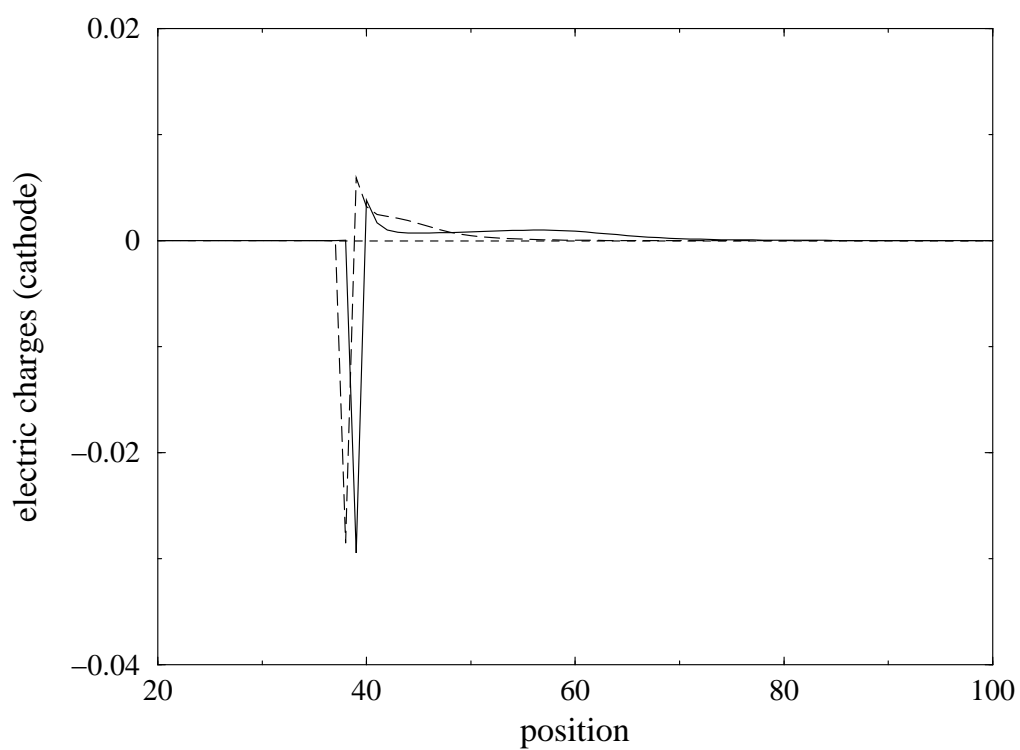


FIG. 4.22 – distribution de charges à la cathode aux temps $t = 0.5 \times 10^5$ (tirets) et $t = 5 \times 10^5$ (trait plein). En plus des doubles couches aux interfaces électrode/solution, on observe une zone de charge étendue en face de la cathode, comme prédit par Chazalviel [2] (expérience 616).

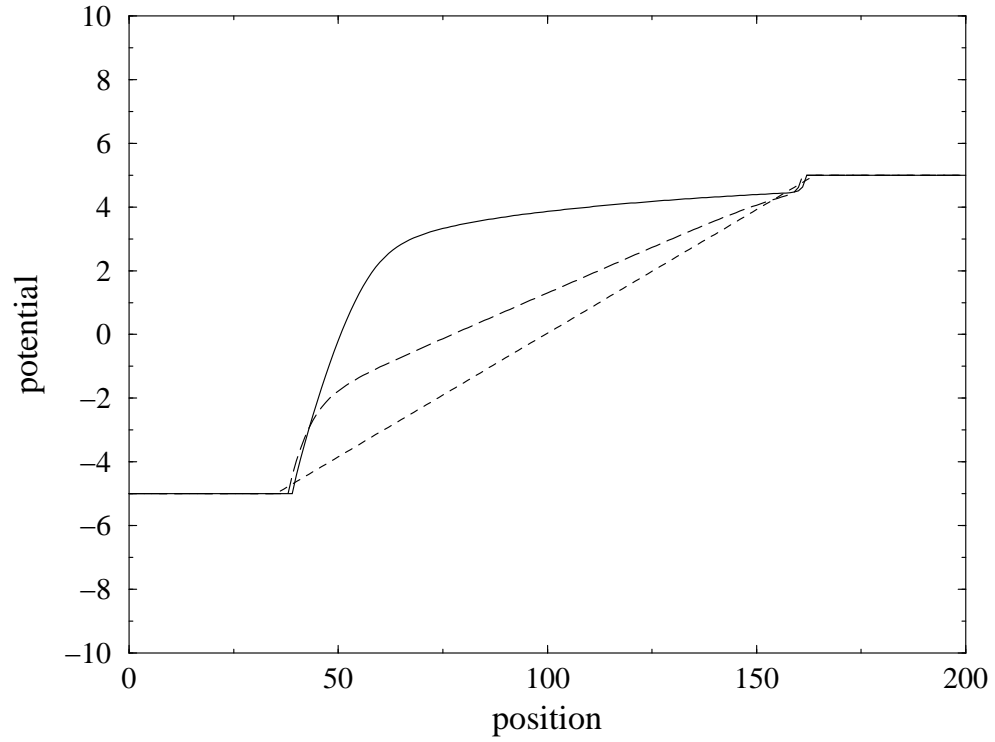


FIG. 4.23 – profils de potentiel aux temps $t = 0$ (pointillés), $t = 0.5 \times 10^5$ (tirets) et $t = 5 \times 10^5$ (trait plein), présentent également le comportement attendu (expérience 616).

Influence de la différence de potentiel

Pour obtenir cette instabilité, nous augmentons la différence de potentiel : si l'on passe de $V_A - V_C = 10$, soit $V_A - V_C = 250$ mV (expérience précédente), à $V_A - V_C = 100$ (2,5 V), la croissance est beaucoup plus rapide, ce qui permet d'obtenir plus vite le régime stationnaire atteint par le système, et de vérifier qu'il se maintient bien. Les écarts entre les concentrations initiales et les concentrations stationnaires sont beaucoup plus marqués (figures 4.26 et 4.27) : la déplétion anionique dans la zone après la cathode est beaucoup plus marquée que dans l'expérience précédente.

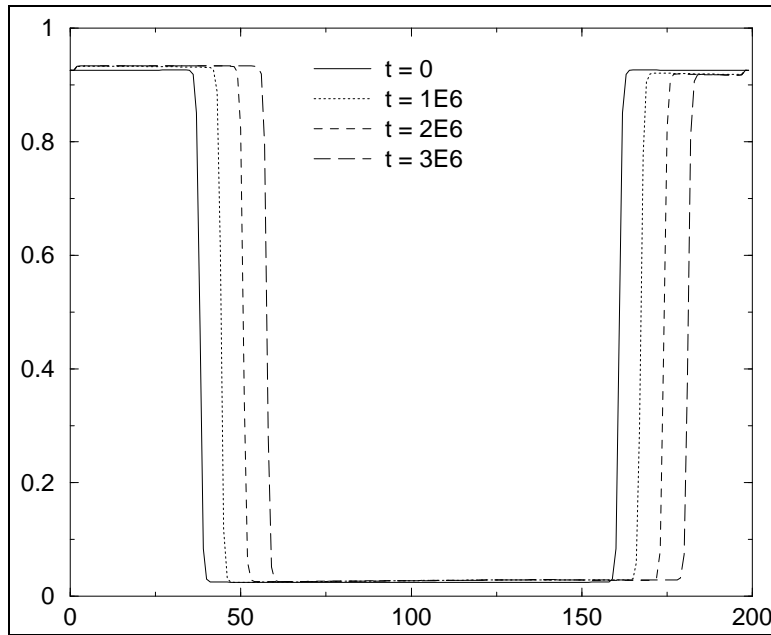


FIG. 4.24 – évolution de la concentration métallique au cours du temps, dans le régime stationnaire : à gauche croissance de la cathode, à droite dissolution de l'anode (expérience 686).

La croissance, ainsi que la dissolution, se font à une concentration proche de la concentration initiale du métal (figure 4.24) ; on est donc encore dans la limite de validité du modèle unidimensionnel. Grâce à la relaxation introduite pour l'espèce électronique à la section 6.5.1, nous observons que le profil de

concentration électronique conserve la même allure au cours du temps (figure 4.25).

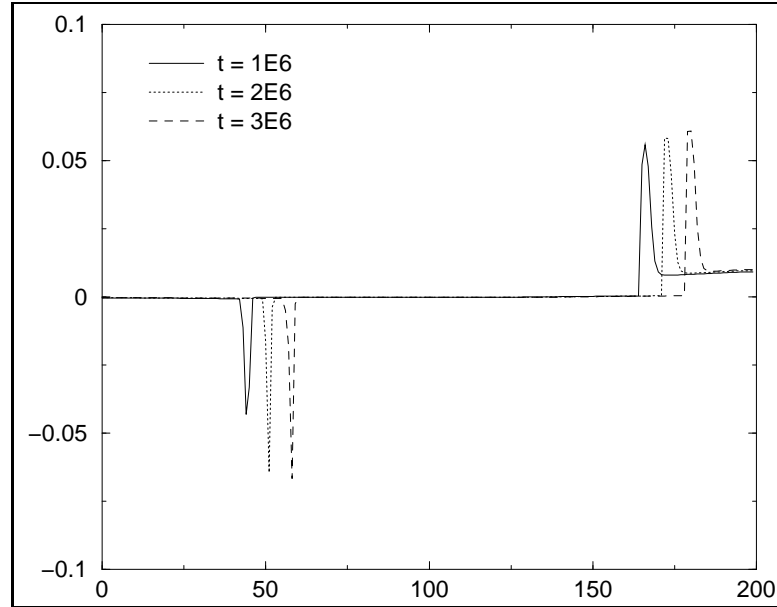


FIG. 4.25 – concentration électronique au cours du temps ; celle-ci suit bien l'évolution des interfaces, en maintenant toujours le même profil. A l'instant $t = 0$, il n'y a pas d'électrons dans le système (expérience 686).

On observe sur la figure 4.27 qu'il existe une concentration anionique dans l'anode non négligeable devant la concentration anionique dans la solution ⁵, nous sommes donc à la limite de notre modèle : à partir d'une telle différence de potentiel, il serait souhaitable d'augmenter la concentration métallique d'équilibre dans l'électrode (pour limiter les lacunes et ainsi la place disponible pour les ions).

Influence de la cinétique de transfert

Lorsqu'on augmente le préfacteur cinétique de transfert électronique ω^* l'évolution du profil métallique devient plus *saccadée* : en effet, on diminue l'importance de la diffusion de surface.

⁵compensée par un manque équivalent d'électrons, cf 4.25.

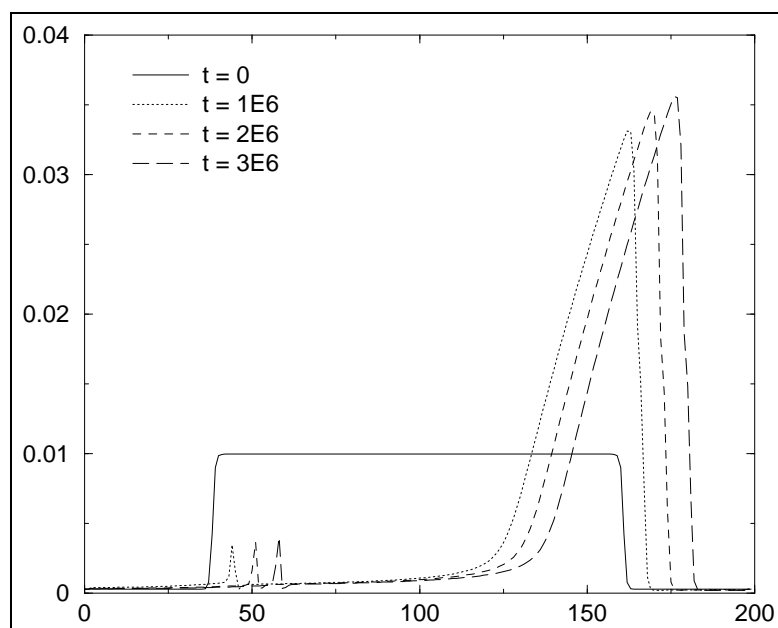


FIG. 4.26 – profils de concentration cationique au cours du temps (expérience 686).

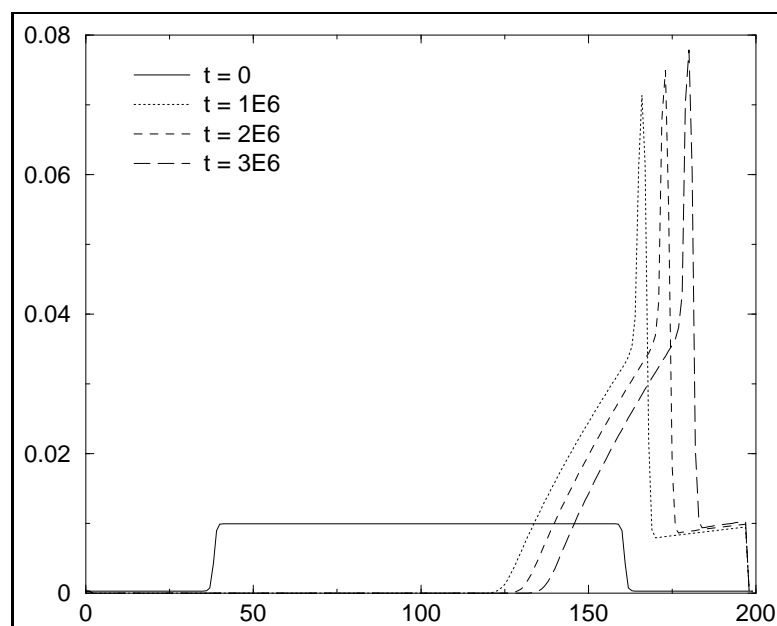


FIG. 4.27 – profils de concentration anionique, au cours du temps (expérience 686).

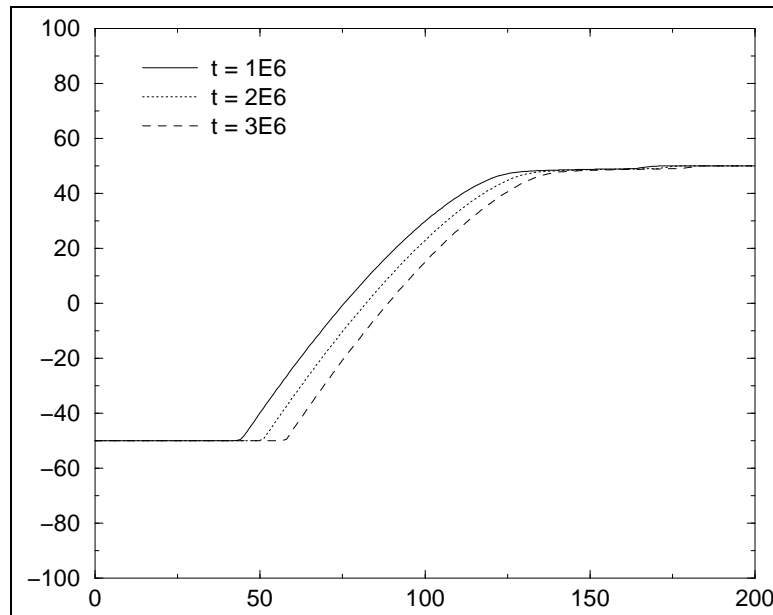


FIG. 4.28 – évolution du potentiel au cours du temps, A l'instant initial, le potentiel n'a pas de signification physique (expérience 686).

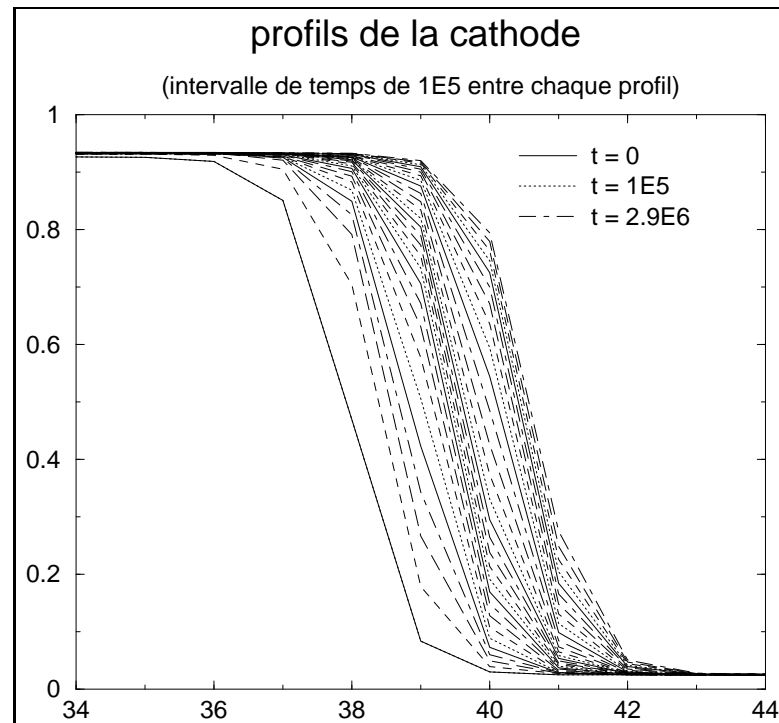


FIG. 4.29 – profils de concentration de la cathode en croissance (expérience 661).

Mais la croissance est toujours à une concentration proche de la concentration de l'électrode avec des profils de concentration ayant la même allure que dans l'expérience précédente : plus quantitativement, on peut noter que le pic cationique près de la cathode *augmente*, jusqu'à une valeur proche de la concentration initiale.

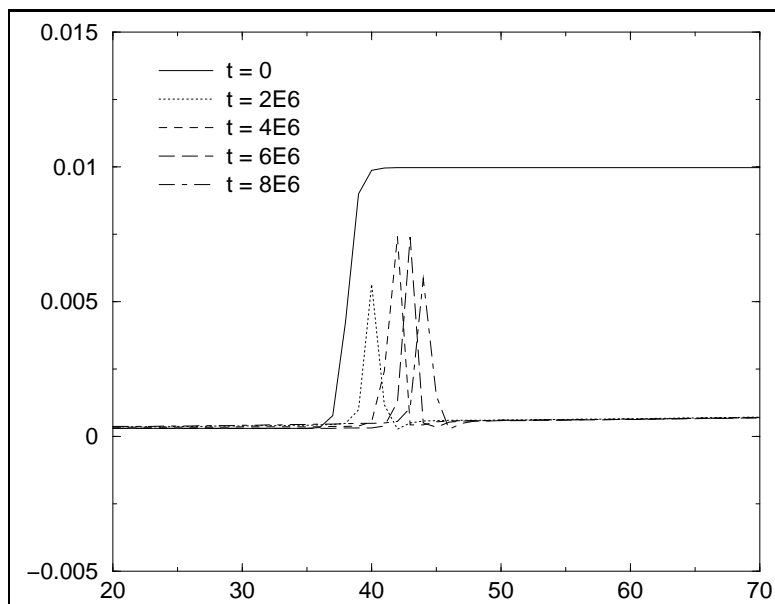


FIG. 4.30 – pic de concentration cationique près de la cathode. Ce pic augmente avec ω^* (expérience 661).

De même, si on diminue la fréquence de saut de l'espèce métallique ω_0^0 , on retrouve le même effet : dans les simulations à deux dimensions, ces deux paramètres seront utilisés comme paramètres d'étude privilégiés. Si l'on augmente encore la différence de potentiel, on obtient une croissance unidimensionnelle à une concentration très inférieure à la concentration du métal, ce qui contraire à l'hypothèse de champ moyen : notre modèle unidimensionnel atteint sa limite, et en passant en deux dimensions, nous voyons naître des croissances arborescentes. Concrètement, dans les expériences suivantes, nous n'augmentons pas la différence de potentiel, mais diminuons la longueur de la cellule (pour pouvoir augmenter la largeur de la cellule, en conservant des temps de calcul raisonnables).

4.3.2 Croissances arborescentes : systèmes bidimensionnels

Si l'on augmente trop la différence de potentiel dans une expérience unidimensionnelle, comme celle que nous venons de voir, la croissance de la cathode se fait à une concentration très inférieure à la concentration initiale de la cathode : on atteint alors une limite où le champ moyen perd sa signification. En revanche, il est possible que ces mêmes paramètres donnent dans une simulation à deux dimensions une croissance à concentration proche de 1, mais arborescente.

Nous considérons maintenant un système à deux dimensions, de 100 sites de longueur et de 20 à 40 sites de largeur, et nous plaçons à la limite où commencent à apparaître les instabilités. A partir d'un système initialement à l'équilibre thermodynamique et électrochimique, pour accélérer la croissance (et diminuer le temps de calcul) nous imposons une différence de potentiel élevée, de 100 (équivalente à 2,5 V), et regardons les croissances obtenues à différents endroits du plan (ω_0^0, ω^*), c'est-à-dire avec la fréquence de saut des particules métalliques en abscisse et la fréquence de transfert électronique en ordonnée.

Lors de la croissance d'un système initialement irrégulier (sinusoïde ou bruit), plusieurs observations s'imposent pour guider le choix de l'ordre de grandeur de ces coordonnées :

- la diffusion ne doit pas stabiliser l'interface : le transfert doit être suffisamment rapide pour que le temps de transfert soit plus court que le temps de résidence d'un cation au voisinage de l'interface ; concrètement, on choisit une valeur élevée de ω^* ;

- la diffusion de surface ne doit pas être trop importante ; dans le cas contraire, les instabilités éventuelles seront de plus grande taille caractéristique, et mettront plus de temps à se développer. On choisit donc une valeur ω_0^0 de telle sorte que la contribution de diffusion dans la variation de concentration métallique soit plus faible d'un facteur au moins 10 que la contribution de transfert. La fréquence ω_0^0 est beaucoup plus faible que les fréquences ω_0^α des autres espèces : ceci compense en fait un choix d'énergie d'interaction métal-métal trop faible par rapport aux autres interactions (pour des raisons de simplification, rappelons-le).

En supposant que l'on recherche des instabilités de petite longueur d'onde, c'est-à-dire de quelques sites (échelle minimale pour garder une signification

physique du champ moyen), la cathode initiale est une sinusoïde avec cette fréquence spatiale.

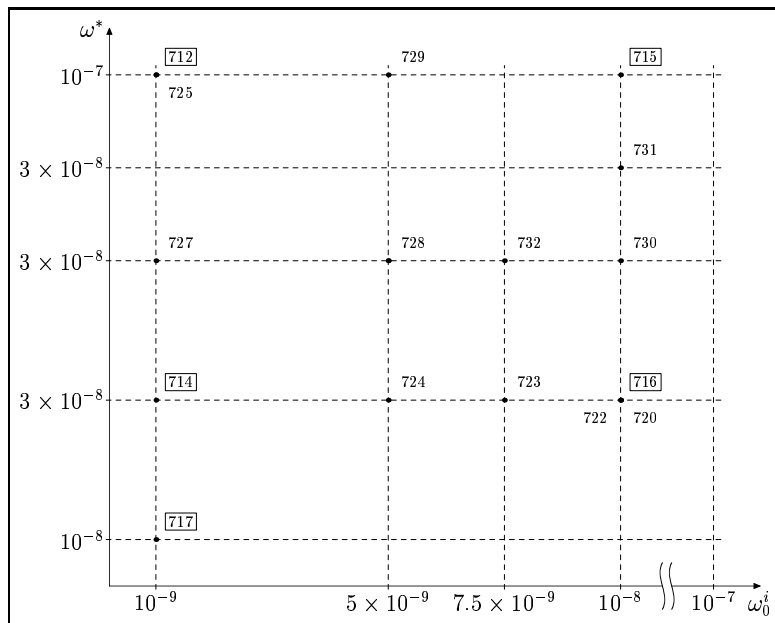


FIG. 4.31 – valeurs des paramètres ω_0^0 et ω^* , pour les expériences, chacune étant caractérisée par un numéro. Lorsque ce dernier est encadré, cela signifie que l'électrode était initialement sinusoïdale d'amplitude égale à 2 sites. Le cas non-échéant, l'électrode est simplement perturbée par un bruit. Ci-après, on indique pour chaque numéro d'expérience les morphologies obtenues.

Une exploration du plan (ω_0^0, ω^*) (figures 4.31 et 4.31-bis) permet d'observer les comportements suivants (lorsque la croissance est à concentration proche de la concentration des électrodes, on parlera de croissance compacte, dans le cas contraire de croissance poreuse) :

1. à ω_0^0 grand et ω^* petit, la croissance est instable et compacte
2. à ω_0^0 grand et ω^* grand, la croissance est instable, plutôt compacte, avec une oscillation le long de l'axe de croissance et des amas connectés par des régions poreuses
3. à ω_0^0 petit et ω^* petit, la croissance est initialement compacte, puis poreuse très directionnelle

4. à ω_0^0 petit et ω^* grand, la croissance est initialement compacte mais connectée par des zones poreuses, puis poreuse mais avec des branches latérales

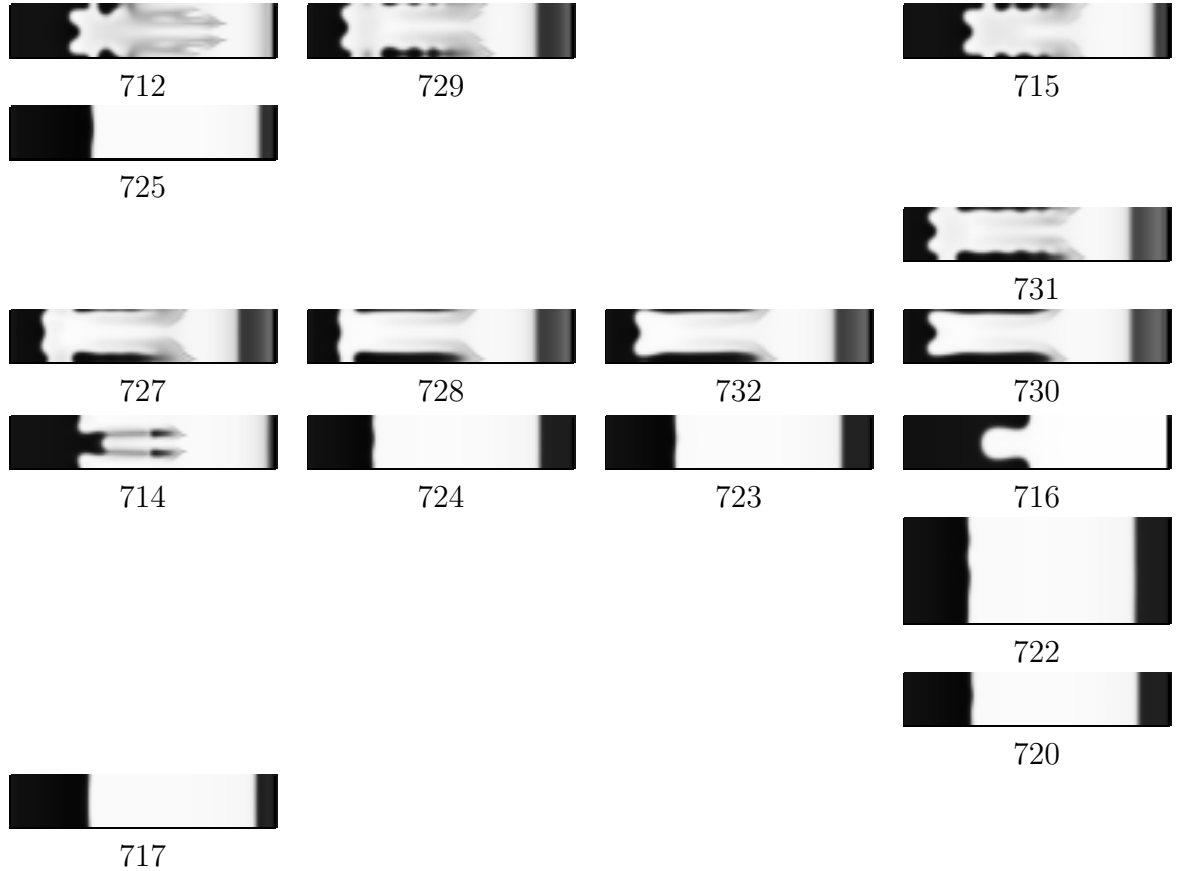


FIG 4.31 bis – morphologies des électrodes à la fin de l'expérience (on ne représente que la concentration métallique en noir). le numéro en dessous d'une image permet de trouver les paramètres correspondants sur la figure 4.31.

Dans les deux derniers cas, le deuxième régime est dû à l'augmentation importante du champ électrique lorsque la cathode s'approche de l'anode (ce comportement sera généralement observé en fin de croissance, car dans notre modèle, la longueur de la cellule est trop petite).

Cette première série nous indique que la zone de paramètres à explorer préférentiellement avec une électrode initialement moins irrégulière, un bruit numérique sur la première couche, est la première zone.

Les croissances semblent être influencées par la contrainte des conditions aux limites périodiques. Les mêmes paramètres que l'expérience 730 avec un système deux fois plus large donnent la croissance (figure 4.32). On retrouve avec cette expérience que la concentration cationique augmente vers l'interface, comme dans le cas unidimensionnel. Par ailleurs, le potentiel entre les branches est presque uniforme.

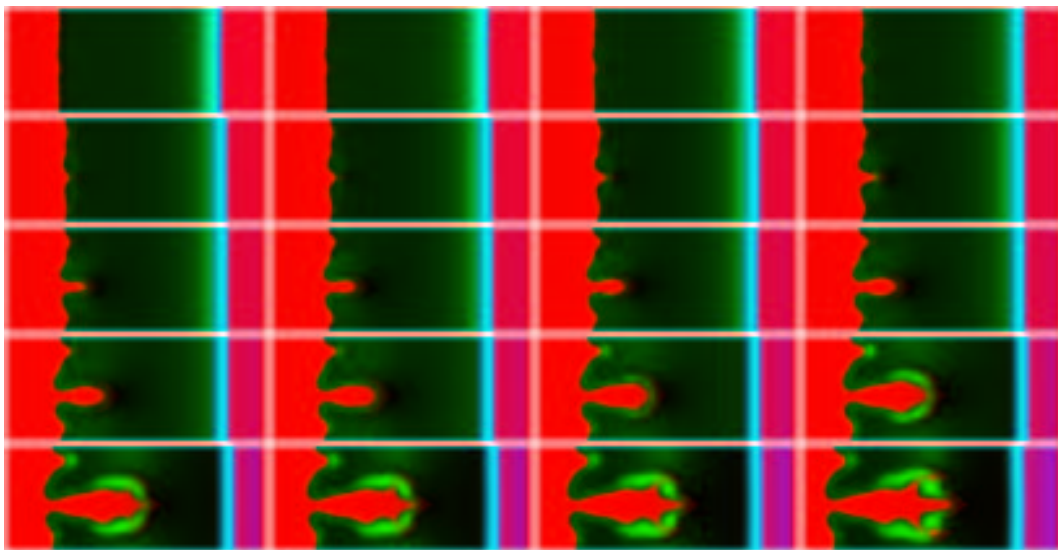


FIG. 4.32 – de gauche à droite, et de haut en bas : évolution des concentrations métallique (rouge), cationique (vert) et anionique (bleu) au cours du temps (intervalle de temps de 10^5 entre deux vues). Le système est de taille 40×100 , avec les paramètres de l'expérience 730 (expérience 736).

Enfin, pour le choix de ces paramètres, le système se révèle très sensible à la modification de la différence de potentiel appliquée. Pour une différence de potentiel diminuant de 1% la croissance obtenue est celle de la figure 4.33.

Notons enfin que si l'on augmente trop la différence de potentiel, pour un jeu de paramètres (ω_0^0, ω^*) donné, on obtient la croissance d'un front plan à une concentration très inférieure à la concentration du métal.

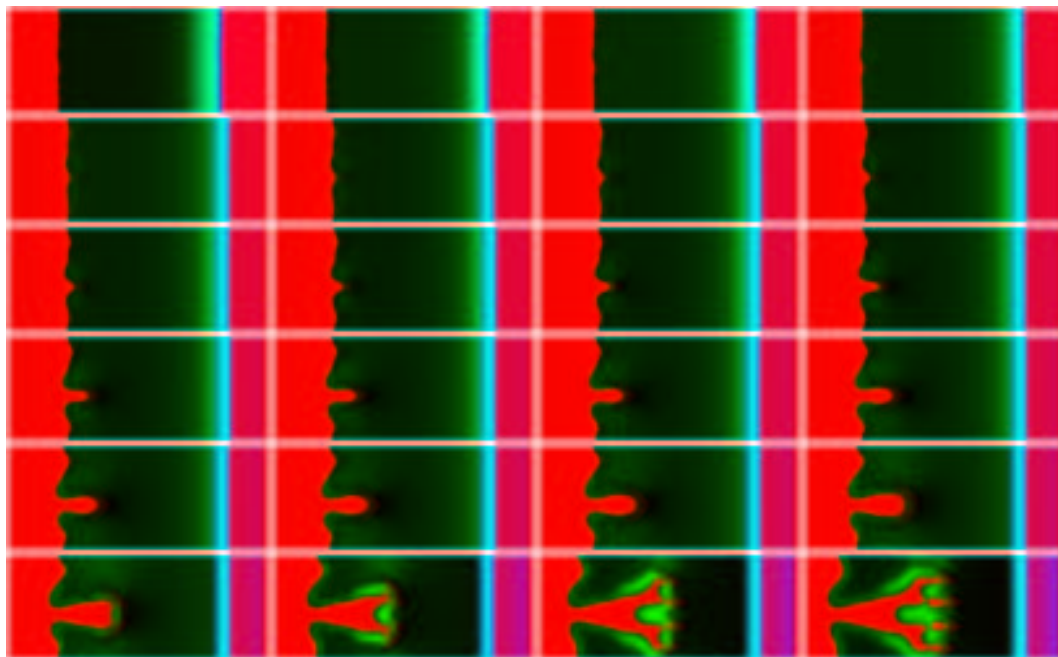


FIG. 4.33 – si l'on reprend l'expérience 736 en diminuant la différence de potentiel appliquée de 1% (le bruit initial étant le même, et les mêmes légendes de couleurs), on obtient une croissance de morphologie assez différente (expérience 752).

Bibliographie

- [1] W. Schmickler, *Interfacial Electrochemistry*, Oxford University Press, (1996), pages 58-63.
- [2] J.-N. Chazalviel, *Phys. Rev. A*, **42**, 7355 (1990).
- [3] M. Plapp, Thèse de l'université de Paris-sud, n° 4911 (1997)
- [4] D. C. Grahame, *The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity*, *Chemical Reviews*, **41**, 441-501 (1947).
- [5] G. Gouy, *J. Phys.*, **9**, 457 (1910).
- [6] D. L. Chapman, *Phil. Mag.*, **25** 475 (1913).
- [7] J. S. Newman, **Electrochemical Systems, Second Edition**, Prentice Hall (1991).
- [8] J. Goodisman, *Electrochemistry : Theoretical foundations*, Wiley (1987).

Chapitre 5

Conclusions

Si les phénomènes physico-chimiques élémentaires impliqués en électrochimie (adsorption, transport activé, transfert électronique à une interface électrode/électrolyte) ont été largement étudiés en physique statistique et en mécanique quantique, jamais un modèle *microscopique* de champ moyen *complet*, modélisant une expérience de croissance électrochimique, n'a été proposé.

La *complexité minimale* d'une telle étude peut l'expliquer : le grand nombre d'espèces présentes – au minimum un électrolyte, un solvant, une espèce métallique et une espèce électronique, les différentes échelles présentes, du microscopique (transfert électronique, adsorption) au macroscopique (transport à travers la cellule) en passant par le mésoscopique (double couche, dendrites) et enfin la présence de l'interaction coulombienne peuvent l'expliquer.

Pourtant l'importance, reconnue pour de tels systèmes, des phénomènes microscopiques autour de l'interface, rend un modèle microscopique intéressant, d'autant plus qu'on est loin de l'équilibre, où les expressions macroscopiques des mêmes phénomènes sont d'une validité discutable. Au contraire, il est assez simple de modéliser à l'échelle microscopique les différents processus élémentaires intervenant — l'interaction interparticulaire, dynamique de transport activé, réaction élémentaire de transfert électronique, dont résultent naturellement, aux échelles mésoscopique ou macroscopique, des effets tels que l'électrocapillarité, la capacité d'interface, les courants ioniques, les croissances dendritiques. Une des principales difficultés était d'écrire de manière consistante le problème de Poisson dans un modèle de champ moyen.

Nous avons donc construit des *équations cinétiques électrochimiques de champ moyen* (EMFKE) couplées à un champ électrostatique solution d'un

problème de Poisson, montré qu'un tel modèle reproduit à une dimension les comportements attendus dans un certain nombre de cas d'études classiques – capacité d'une interface idéalement polarisable, dissolution/croissance d'un métal plongé dans une solution, croissance stationnaire sous différence de potentiel (modèle de Chazalviel), et obtenu des premières croissances arborescentes bidimensionnelles.

Notre objectif principal, qui était de *montrer qu'un tel modèle pouvait marcher*, est donc atteint. Au-delà de notre étude initiale, limitée à des systèmes de petite taille, la richesse d'un tel modèle permettra, dans l'avenir, d'étudier plus en détail les croissances électrochimiques arborescentes et de déterminer les liens entre les paramètres et la géométrie obtenue.

Pour le moment, et compte tenu de la petite taille de notre réseau, nous nous sommes limités à une étude qualitative d'un système électrochimique. Pour prétendre à une confrontation d'un tel modèle avec l'expérience, il convient soit d'étudier un système électrochimique de très petite taille (cellule millimétrique, phénomène interfacial) ce qui n'est généralement pas le cas pour une expérience de croissance électrochimique, soit d'augmenter la taille de notre système, ce qui nécessite alors des capacités de calcul accrues¹. Par ailleurs, la zone d'interface connaît des gradients beaucoup plus forts que la zone de solution, ce qui est avantageusement pris en compte par des techniques de maillage adaptatif : dans cette limite, une modélisation de type champ de phase, inspiré du modèle EMFKE, est possible (elle est actuellement en cours d'étude). Précisons que le modèle EMFKE permet alors de proposer des équations macroscopiques plus adéquates pour les phénomènes interfaciaux.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons supposé certaines simplifications, dans la choix des phénomènes en présence ou dans la modélisation d'un phénomène. Voici les modifications qui pourraient être apportées :

- prise en compte de la convection, dont le rôle dans de nombreuses croissances électrochimiques est prouvé [1] ;
- modélisation plus précise de l'aspect diélectrique du solvant, soit phénoménologiquement, en prenant en compte les résultats obtenus dans d'autres modélisations, soit en considérant la permittivité comme un nouveau champ (à la manière du modèle de Liu [2]). Il doit être ainsi rendu compte, par exemple, de l'effet de saturation diélectrique du solvant près

¹avec une machine de 450 Mhz de CPU et 256Mo de RAM, une semaine de temps de calcul est nécessaire pour produire les croissances bidimensionnelles présentées au chapitre précédent.

de l'électrode ;

- prise en compte des second voisins pour limiter l'anisotropie dans la solution. Dans notre écriture matricielle des équations cinétiques, il suffit alors simplement de changer la matrice de convolution ;
- la modélisation électronique peut être améliorée ainsi :
 - en introduisant un travail de sortie (puits de potentiel ayant le profil de l'opposé de la concentration métallique), ce qui éviterait la relaxation artificielle des électrons,
 - en permettant aux électrons de se distribuer légèrement en-dehors du métal, pour avoir un dipôle de surface, en l'absence de différence de potentiel extérieure, et s'approcher du modèle du jellium,
 - en considérant également la solvatation des électrons, qui apparaît spontanément dans la réaction de dissolution du métal [3].

Pour conclure, nous avons montré qu'une nouvelle approche de la croissance par électrocristallisation, grâce à un modèle d'équations cinétiques électrochimique en champ moyen (EMFKE), issu de la physique statistique hors équilibre, était pertinente. Plus généralement, nous pouvons espérer que cette nouvelle voie (ou de petites soeurs), pour étudier l'électrochimie loin de l'équilibre, va se développer dans les laboratoires d'électrochimie interfaciale.

Bibliographie

- [1] V. Fleury, J.-N. Chazalviel, and M. Rosso, *Phys. Rev. E*, **48**, 1279 (1993).
- [2] S.H. Liu, *Surface Science*, **101** 49 (1980).
- [3] F.S. Dainton, *Reactions of Solvated Electrons, in Vol 9, Chemical Kinetics*, Ed. J.C. Polanyi, MTP International Review of Science, Butterworths (London), University Park Press (Baltimore).

Chapitre 6

Appendices

6.1 A. Electrostatique et champ moyen_____

6.1.1 Introduction

Au chapitre 3.3.1, nous avons indiqué la première approche possible pour étendre le problème de Poisson qui nous est posé dans le cadre du champ moyen, c'est-à-dire comment étendre un problème bien posé mathématiquement lorsque les interfaces sont infiniment minces, à une frontière épaisse. Cette méthode, restreinte au cas unidimensionnel (et extensible au cas bidimensionnel sous certaines conditions), consiste à *décomposer* un système à interface épaisse en un ensemble de systèmes à interface mince (on repère ce système par m , l'indice du site d'interface), chacun assorti d'une probabilité g_m à déterminer. On commence par le cas unidimensionnel, donc l'indice de position des champs sera noté k et la taille du système N .

Ainsi à la concentration p_k^α d'une espèce α au site k correspond une concentration $p_{k,m}^\alpha$ dans le système m : il doit exister une relation entre d'une part p_k^α et d'autre part $(p_{k,m}^\alpha)_m$ et $(g_m)_m$. Ce processus de décomposition — ou le processus inverse de composition, ne doit pas être confondu avec l'hypothèse de champ moyen, qui est une moyenne physique.

6.1.2 Système métal-solvant : décomposition

Pour simplifier, on suppose d'abord n'avoir que deux espèces, métal et solvant, donc $p_k^s + p_k^0 = 1$, $0 \leq k \leq N - 1$. Ces concentrations de champ

moyen, comme la concentration métallique (cf figure 3.2), peuvent être vues comme une superposition de N profils rectangulaires (cf figure 3.3) assortie d'une certaine probabilité g_m où m est l'indice de la frontière, avec la condition de normalisation

$$\sum_{m=0}^{N-1} g_m = 1 .$$

Le profil rectangulaire se confondant avec le milieu de l'interface doit être le plus probable, et ceux plus avancés ou plus reculés l'être moins. Si la frontière est en $k = m$, alors :

$$\begin{aligned} p_{k,m}^s &= 1 , \quad p_{k,m}^0 = 0 , \quad k < m \\ p_{k,m}^s &= 0 , \quad p_{k,m}^0 = 1 , \quad k \geq m \end{aligned}$$

Calcul de la suite $(g_n)_{0 \leq n \leq N-1}$

Pour cela si l'on indique sur la première ligne l'abscisse de la frontière, et le profil de concentration correspondant à la $i + 1$ -ème ligne :

		position indice m					
		→					
échantillons indice k	↓	0	1	...	m	...	$N - 1$
		g_0	g_0	...	g_0	...	g_0
		0	g_1	...	g_1	...	g_1
		\vdots		\ddots	\vdots		\vdots
		0	...	0	g_m	...	g_m
		\vdots				\ddots	\vdots
		0	0	g_{N-1}

on obtient

$$p_m^0 = \sum_{k=0}^{N-1} g_k p_{k,m}^0 = \sum_{k=0}^m g_k$$

donc

$$p_m^0 = g_m + p_{m-1}^0$$

soit

$$g_m = p_m^0 - p_{m-1}^0$$

avec $g_0 = p_0^0$ ce qui détermine g_n par récurrence. On retrouve bien que l'image rectangulaire la plus probable est celle avec la plus forte variation de p_n^0 (g_n est l'écriture discrète de la dérivée de p_n^0).

Avec cette définition, on a

$$\sum_{k=0}^{N-1} g_k = p_{N-1}^0 - p_0^0 = 1$$

car les deux extrémités sont de phase différentes (si $p_{N-1}^0 - p_0^0 \neq 1$ alors il suffit de normaliser les probabilités par $p_{N-1}^0 - p_0^0$).

Avec le complémentaire du tableau ci-dessus, on trouve :

$$p_m^s = \sum_{k=m+1}^{N-1} g_k$$

soit $g_{m+1} = -p_m^s + p_{m+1}^s$ avec $g_1 = -p_0^s + p_1^s$. Ceci donne une autre définition de g_m évidemment équivalente à la première car $-p_m^s + p_{m+1}^s = -(1 - p_m^s) + (1 - p_{m+1}^s) = p_m^0 - p_{m+1}^0$.

Enfin, on vérifie bien que

$$p_m^s + p_m^0 = \sum_{k=m+1}^{N-1} g_k + \sum_{k=0}^m g_k = \sum_{k=0}^{N-1} g_k = 1$$

Relation entre grandeurs avant et après décomposition

Un champ, tel qu'une concentration ou un potentiel électrostatique, noté $(A_{k,m})_{0 \leq k, m \leq N-1}$ avant composition et $(A_k)_{0 \leq k \leq N-1}$ après, doit vérifier la relation

$$A_k = \sum_{m=0}^{N-1} g_m A_{k,m} . \quad (6.1)$$

On retrouve bien p_k^0 et p_k^s (c'est ce qui nous a permis de définir g_n).

6.1.3 Système avec électrolyte

Maintenant, on suppose le système précédent perturbé par la présence en faible concentration de lacunes, de cations et d'anions : on peut conserver

l'expression obtenue précédemment pour g_n . Connaissant les champs p_k^+ , p_k^- et p_k^v , nous devons choisir des expressions pour $p_{k,m}^+$, $p_{k,m}^-$ et $p_{k,m}^v$ qui satisfont à (6.1). Or

$$\begin{aligned} p_{k,m}^s + p_{k,m}^+ + p_{k,m}^- + p_{k,m}^v &= 1, \quad k < m \\ p_{k,m}^s + p_{k,m}^+ + p_{k,m}^- + p_{k,m}^v &= 0, \quad k \geq m \end{aligned}$$

On peut choisir :

$$\begin{aligned} p_{k,m}^+ &= \frac{p_k^+}{p_k^s + p_k^+ + p_k^- + p_k^v} = \frac{p_k^+}{1 - p_k^0}, \quad k < m \\ p_{k,m}^+ &= 0, \quad k \geq m \end{aligned}$$

et idem pour $p_{k,m}^s$, $p_{k,m}^-$ et $p_{k,m}^v$. Ces concentrations ne sont que la proportion des différentes espèces dans la phase fluide.

On peut vérifier que

$$\sum_{m=0}^{N-1} g_m p_{k,m}^+ = \sum_{m=k+1}^{N-1} g_m \frac{p_k^+}{p_k^s + p_k^+ + p_k^- + p_k^v} = p_k^+ \frac{1}{1 - p_k^0} \sum_{m=k+1}^{N-1} g_m$$

soit

$$\boxed{\sum_{m=0}^{N-1} g_m p_{k,m}^+ = p_k^+ .}$$

C'est cette dernière relation qui justifie la définition de $p_{k,m}^s$, $p_{k,m}^+$, $p_{k,m}^-$ et $p_{k,m}^v$.

6.1.4 Problème de Poisson

Pour le profil rectangulaire de probabilité g_m on peut écrire les équations (on prend $\epsilon = 1, q = 1$) :

$$\begin{cases} -2V_{k,m} + V_{k-1,m} + V_{k+1,m} = p_{k,m}^- - p_{k,m}^+ & , \quad 0 \leq k < m \\ V_{k,m} = V_0 & , \quad N-1 \geq k \geq m \end{cases}$$

ce qui permet de trouver la solution $V_{k,m}$. En calculant le laplacien discret de cette solution, on *retrouve* $p_{k,m}^- - p_{k,m}^+$ pour $k < m$, 0 pour $k > m$ et on *trouve* la densité de charges σ_m pour $k = m$.

On peut alors écrire :

$$-2V_{k,m} + V_{k-1,m} + V_{k+1,m} = p_{k,m}^- - p_{k,m}^+ + \frac{\delta_{k,m}\sigma_m}{\epsilon}, \quad 0 \leq k \leq N-1 \quad (\text{E})$$

Après composition, l'équation de Poisson

$$\sum_{m=0}^{N-1} g_m (-2V_{k,m} + V_{k-1,m} + V_{k+1,m}) = \sum_{m=0}^{N-1} g_m \left(p_{k,m}^- - p_{k,m}^+ + \frac{\delta_{k,m}\sigma_m}{\epsilon} \right)$$

soit

$$\boxed{-2V_k + V_{k-1} + V_{k+1} = p_k^- - p_k^+ + g_k \frac{\sigma_k}{\epsilon}} \quad (\text{P})$$

Le premier terme de source est attendu. Regardons le second : l'équation ((E)) s'écrit pour $k = m$

$$\sigma_k = \frac{V_{k-1,m} - V_0}{\epsilon}$$

écriture discrète de la formule de Coulomb (reliant la densité de charge à la surface au champ de surface). Cette seconde densité de charges est due aux électrons libres et se trouve localisée à la surface. Dans le cas d'une interface continue, les charges électroniques se distribuent sur la largeur de l'interface.

Cette expression peut inspirer le choix de l'équation de Poisson dans un modèle de type champ de phase : la densité de charges électronique peut s'écrire $\nabla\phi \cdot \nabla V$, si ϕ est le champ de phase et V le potentiel.

6.1.5 Résolution numérique

Il est maintenant possible de résoudre parfaitement le problème électrostatique en champ moyen (problème 1D). Voici les étapes, à partir de la connaissance à un instant t de p_k^0, p_k^+, p_k^- et p_k^v :

(i) calculer pour chacun des N (nombre de sites du système) profils rectangulaires de poids statistique g_m ($0 \leq m \leq N-1$) le potentiel électrostatique en tout point de la solution, puis en déduire $(\sigma_m)_{0 \leq m \leq N-1}$. Cette étape se fait avec les méthodes exposées au chapitre suivant ;

(ii) on obtient alors une équation de Poisson sur tout le système, en champ moyen, que l'on peut résoudre par une méthode spectrale.

Cependant on remarque que les charges de surface dans l'équation de Poisson (P) sont localisées au voisinage de l'interface, c'est-à-dire lorsque g_k est non

négligeable. Donc on peut se restreindre aux profils rectangulaires du voisinage de l'interface. Si l'on suppose en outre que σ_k varie peu entre les différentes couches autour de l'interface (fondé si les concentrations relatives en espèces chargées dans la solution varient peu au voisinage de l'électrode), alors on peut se restreindre à un seul calcul.

Cas bidimensionnel

Si l'on peut supposer que les rayons de courbure de l'interface sont supérieurs à la largeur de l'interface, alors il est possible localement, dans la direction normale à l'interface, de considérer le problème comme unidimensionnel. Rappelons que cette condition sur les tailles caractéristiques est également nécessaire pour que l'hypothèse de champ moyen soit physiquement acceptable.

6.2 B. Taux de transition

Les seules transitions permises sont entre deux configurations dont l'une est dérivée de l'autre par le saut d'une particule sur un site lacunaire voisin. Comment choisir le taux de transition entre deux configurations ? Le choix doit être guidé par un argument physique, mais n'est recevable que s'il permet à l'équation maîtresse d'avoir comme distribution d'équilibre

$$\mathcal{P}_{eq}(\mathcal{C}) = \frac{\exp(-\beta\mathcal{H}(\mathcal{C}))}{Z}$$

où \mathcal{C} est une configuration, Z la fonction de partition canonique et $\mathcal{H}(\mathcal{C})$ l'hamiltonien associé à cette configuration.

Le taux de transition $W(\mathcal{C}, \mathcal{C}')$ doit en fait vérifier seulement (balance détaillée)

$$\frac{W(\mathcal{C}', \mathcal{C})}{W(\mathcal{C}, \mathcal{C}')} = \frac{\mathcal{P}_{eq}(\mathcal{C})}{\mathcal{P}_{eq}(\mathcal{C}')}$$

soit

$$\frac{W(\mathcal{C}', \mathcal{C})}{W(\mathcal{C}, \mathcal{C}')} = \frac{\exp(-\beta\mathcal{H}(\mathcal{C}))}{\exp(-\beta\mathcal{H}(\mathcal{C}'))}$$

Deux types de choix sont usuellement faits :

— soit on attribue les deux exponentielles à l'un des deux taux de transitions (règle de Métropolis [1]), celui de plus basse énergie :

$$W(\mathcal{C}', \mathcal{C}) = \begin{cases} \exp(-\beta\mathcal{H}(\mathcal{C})) / \exp(-\beta\mathcal{H}(\mathcal{C}')) & \text{si } \mathcal{H}(\mathcal{C}') < \mathcal{H}(\mathcal{C}) \\ 1 & \text{sinon} \end{cases}$$

— soit on attribue chaque exponentielle au taux de transition avec la configuration de départ dont l'énergie est dans l'exponentielle :

$$\begin{aligned} W(\mathcal{C}', \mathcal{C}) &= A_{\mathcal{C}', \mathcal{C}}(\mathcal{C}', \mathcal{C}) \exp(\beta\mathcal{H}(\mathcal{C}')) \\ W(\mathcal{C}, \mathcal{C}') &= A_{\mathcal{C}', \mathcal{C}}(\mathcal{C}', \mathcal{C}) \exp(\beta\mathcal{H}(\mathcal{C})) \end{aligned}$$

avec $A_{\mathcal{C}', \mathcal{C}}(\mathcal{C}', \mathcal{C})$ est une fonction différente pour chaque $\mathcal{C}', \mathcal{C}$.

Comme \mathcal{C} et \mathcal{C}' ne diffèrent que par le saut d'une particule de \mathbf{k} vers $\mathbf{k} + \mathbf{a}$, les taux sont notés $\omega_{\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{a}}$ et $\omega_{\mathbf{k} + \mathbf{a}, \mathbf{k}}$. Par ailleurs, $\mathcal{C} = \{n_{\mathbf{l}}\}_{\mathbf{l}}$ avec $n_{\mathbf{k}} = 1$ et $n_{\mathbf{k} + \mathbf{a}} = 0$, $\mathcal{C}' = \{n'_{\mathbf{l}}\}_{\mathbf{l}}$ avec $n'_{\mathbf{k}} = 1$ et $n'_{\mathbf{k} + \mathbf{a}} = 0$, et $n'_{\mathbf{l}} = n_{\mathbf{l}}$ pour $\mathbf{l} \neq \mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{a}$.

Donc

$$\begin{aligned} \mathcal{H}(\mathcal{C}) &= -\varepsilon \sum_{\mathbf{a}'} n_{\mathbf{k} + \mathbf{a}'} + \mathcal{H}(\{n_{\mathbf{l}}\}_{\mathbf{l} \neq \mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{a}}) \\ \mathcal{H}(\mathcal{C}') &= -\varepsilon \sum_{\mathbf{a}'} n_{\mathbf{k} + \mathbf{a} + \mathbf{a}'} + \mathcal{H}(\{n_{\mathbf{l}}\}_{\mathbf{l} \neq \mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{a}}) \end{aligned}$$

donc on choisit $A_{\mathcal{C}', \mathcal{C}}(\mathcal{C}', \mathcal{C}) = \omega_0 \exp\left(-\beta\mathcal{H}(\{n_{\mathbf{l}}\}_{\mathbf{l} \neq \mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{a}})\right)$, d'où

$$\omega_{\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{a}} = \omega_0 \exp\left(-\beta\varepsilon \sum_{\mathbf{a}} n_{\mathbf{k} + \mathbf{a}}\right)$$

Cette formule est de type loi d'Arrhénius, pour un processus activé. En l'absence d'interaction entre les particules ($\varepsilon = 0$) les particules ont une probabilité ω_0 d'en sortir correspondant à une certaine barrière, et si $\varepsilon \neq 0$ alors une variation de hauteur de barrière égale à $\varepsilon \sum_{\mathbf{a}} n_{\mathbf{k} + \mathbf{a}}$.

Cette seconde approche correspond à une probabilité de saut ne dépendant que d'une barrière à franchir pour passer d'un site à un site voisin, pour une particule dans une énergie potentielle en *forme de boîte à oeufs*.

6.3 C. Résolution d'un problème de Poisson avec contour irrégulier

6.3.1 Cas des interfaces infiniment minces

Nous passons ici en revue les différentes méthodes pour résoudre un problème de Poisson discret dans un système électrochimique avec des électrodes au contour irrégulier avant l'hypothèse de champ moyen. Dans la résolution, on peut soit résoudre directement le problème de Poisson sur le domaine entre les électrodes, de géométrie irrégulière, soit chercher à déterminer les charges électroniques, pour revenir à un problème de Poisson très simple, car sur un domaine rectangulaire. En passant du premier type d'approche au second, la difficulté se déplace de la résolution de l'équation de Poisson au calcul des charges électroniques.

Méthode 1. – Calcul des charges électroniques de surface

L'idée est alors de mettre des charges en tout point des bords \mathcal{F} , on note $\text{card}(\mathcal{F})$ le nombre de sites), ce qui permettrait de prolonger l'équation de Poisson en tout point du rectangle (cf. figure 6.1, pour un rappel des notations des différents domaines).

On considère que le problème est la superposition du problème suivant :

$$\begin{cases} 4V_{\mathbf{k}} - \sum_{\mathbf{a}} V_{\mathbf{k}+\mathbf{a}} = \rho_{\mathbf{k}}/\epsilon, & \mathbf{k} \in \mathcal{S} \\ 4V_{\mathbf{k}} - \sum_{\mathbf{a}} V_{\mathbf{k}+\mathbf{a}} = 0, & \mathbf{k} \in \mathcal{A} \cup \mathcal{C} \end{cases}$$

où $\rho_{\mathbf{k}}$ est la densité de charges au site \mathbf{k} de la solution, et avec les conditions aux limites périodiques dans la direction perpendiculaire aux électrodes et fixes $V_{\mathbf{k}} = V_{\mathcal{C}}$, $V_{\mathbf{k}} = V_{\mathcal{A}}$ dans l'autre direction, avec le problème de Poisson suivant (dû aux uniques charges électroniques)

$$\begin{cases} 4\delta V_{\mathbf{k}} - \sum_{\mathbf{a}} \delta V_{\mathbf{k}+\mathbf{a}} = 0, & \mathbf{k} \in \mathcal{S} \\ 4\delta V_{\mathbf{k}} - \sum_{\mathbf{a}} \delta V_{\mathbf{k}+\mathbf{a}} = 0, & \mathbf{k} \in \mathcal{A} \cup \mathcal{C} \setminus \mathcal{F} \\ 4\delta V_{\mathbf{k}} - \sum_{\mathbf{a}} \delta V_{\mathbf{k}+\mathbf{a}} = q_{\mathbf{k}}^e, & \mathbf{k} \in \mathcal{F} \end{cases}$$

avec les conditions limites périodiques dans un sens et fixes nulles dans l'autre.

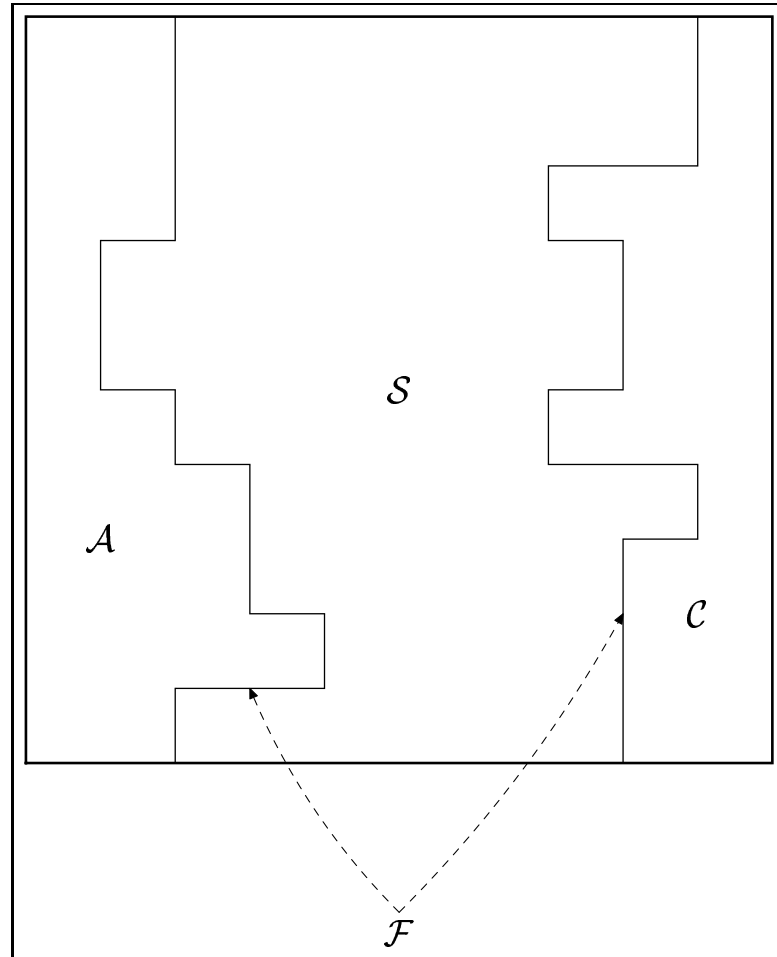


FIG. 6.1 – les différents domaines du système, avant l'hypothèse de champ moyen ; \mathcal{A} : anode, \mathcal{C} : cathode, \mathcal{S} : solution et \mathcal{F} : frontières.

Le vecteur $(q_\ell)_\ell$ (ℓ est un indice sur \mathcal{F} , et la correspondance entre les deux notations sera simplement $\mathbf{k}(\ell)$ ou $\ell(\mathbf{k})$) est choisi tel que $(\delta V_\ell) = (V_{C/\mathcal{A}} - V_\ell)$.

Pour déterminer (q_ℓ) il faut introduire la *fonction de Green* $\mathcal{G}_\mathbf{k}^{\mathbf{k}'}$ associée à une source unité en $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$

$$4\mathcal{G}_\mathbf{k}^{\mathbf{k}'} - \sum_{\mathbf{a}} \mathcal{G}_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^{\mathbf{k}'} = \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') , \quad \mathbf{k} \in \mathcal{S} \cup \mathcal{A} \cup \mathcal{C}$$

avec les mêmes conditions aux limites que le problème de Poisson portant sur $\delta V_\mathbf{k}$. A partir de cette fonction de Green, on peut définir le *potentiel de Green* $\mathcal{V}_\mathbf{k}^{\mathbf{k}'}$, potentiel créé par une charge $q_{\mathbf{k}'}$ au site \mathbf{k}' , en un site quelconque \mathbf{k} :

$$\mathcal{V}_\mathbf{k}^{\mathbf{k}'} = \frac{q_{\mathbf{k}'} \mathcal{G}_\mathbf{k}^{\mathbf{k}'}}{\epsilon} .$$

En effet $\mathcal{V}_\mathbf{k}^{\mathbf{k}'}$ est alors bien solution de l'équation de Poisson :

$$4\mathcal{V}_\mathbf{k}^{\mathbf{k}'} - \sum_{\mathbf{a}} \mathcal{V}_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^{\mathbf{k}'} = \frac{q_{\mathbf{k}'} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}')}{\epsilon} , \quad \mathbf{k} \in \mathcal{S} \cup \mathcal{A} \cup \mathcal{C}$$

À tout ℓ correspond un certain $\mathbf{k}'(\ell)$ et à toute charge $q_{\mathbf{k}'(\ell)}$ correspond un potentiel $(q_{\mathbf{k}'(\ell)} \mathcal{V}_\mathbf{k}^{\mathbf{k}'(\ell)})_\mathbf{k}$ donc une répartition (q_ℓ) donne la matrice de potentiel :

$$\delta V_\mathbf{k} = \sum_{\ell=1}^{card(\mathcal{F})} q_\ell \mathcal{V}_\mathbf{k}^{\mathbf{k}'(\ell)}$$

de laquelle on extrait la ligne de potentiel

$$(\delta V_{\mathbf{k}(\ell')})_{\ell' \in \mathcal{F}} = \left(\sum_{\ell=1}^{card(\mathcal{F})} q_\ell \mathcal{V}_{\mathbf{k}(\ell')}^{\mathbf{k}'(\ell)} \right)_{\ell' \in \mathcal{F}}$$

et si l'on note A la matrice de dimension $card(\mathcal{F})$ dont les coefficients sont :

$$A_{\ell', \ell} = \mathcal{V}_{\mathbf{k}(\ell')}^{\mathbf{k}'(\ell)} ,$$

(cette matrice étant symétrique [2]) alors

$$(A_{\ell' \ell}) \cdot (q_\ell) = (V_{C/\mathcal{A}} - V_{\ell'})$$

où \cdot est le produit matriciel, donc

$$(q_\ell) = (A_{\ell' \ell})^{-1} \cdot (V_0 - V_{\ell'})$$

L'étape la plus coûteuse est l'inversion d'une matrice pleine quelconque dont la taille est $card(\mathcal{F})$.

Méthode 2. – Résolution directe

Cette fois-ci, on résout l'équation de Poisson sur le domaine \mathcal{D} directement, par résolution d'un système linéaire, après avoir numéroté *les sites de la solution* avec un seul indice, par exemple comme suit

$$\left. \begin{array}{cccccc} 1 & \dots & \dots & \dots & (N_y - 1) \cdot N_x + 1 \\ 2 & & i - 1 [N_x] & & \vdots \\ \vdots & i - N_x & i & i + N_x & \vdots \\ \vdots & & i + 1 [N_x] & & \vdots \\ N_x & \dots & \dots & \dots & N_y \cdot N_x \end{array} \right\} \text{ cathode .}$$

on peut écrire un système matriciel dont la dimension est le nombre de sites de la solution, donc de l'ordre de $N_x \times N_y$. Or la matrice à inverser est creuse et symétrique (si le site i a j comme voisin alors j admet également i comme voisin). Il ne reste plus qu'à résoudre ce système linéaire, par exemple par une méthode de type gradient conjugué.

Méthode 3. – Résolution par relaxation

Cette méthode est la plus simple à mettre en oeuvre : il s'agit simplement de remarquer que

$$4V_{\mathbf{k}} - \sum_{\mathbf{a}} V_{\mathbf{k}+\mathbf{a}} - e(p_{\mathbf{k}}^+ - p_{\mathbf{k}}^-) / \epsilon = 0$$

sur un site de la solution s'écrit :

$$V_{\mathbf{k}} = \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{a}} V_{\mathbf{k}+\mathbf{a}} + \frac{1}{4} e(p_{\mathbf{k}}^+ - p_{\mathbf{k}}^-) / \epsilon$$

donc est la solution de la suite récurrente :

$$V_{\mathbf{k}}^{(n+1)} = \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{a}} V_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^{(n)} + \frac{1}{4} e(p_{\mathbf{k}}^+ - p_{\mathbf{k}}^-) / \epsilon$$

où l'on aura choisi $V_{\mathbf{k}}^{(1)}$ de manière quelconque (nul par exemple).

Cette équation s'écrit également :

$$V_{\mathbf{k}}^{(n+1)} - V_{\mathbf{k}}^{(n)} = \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{a}} V_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^{(n)} - V_{\mathbf{k}}^{(n)} + \frac{1}{4} e(p_{\mathbf{k}}^+ - p_{\mathbf{k}}^-) / \epsilon$$

qui est l'écriture discrète d'une équation de diffusion, dont l'on recherche la solution stationnaire.

6.3.2 Cas de l'interface épaisse

Lorsqu'on applique l'hypothèse de champ moyen, nous avons vu que le problème de Poisson devait être reformulé. Une première approche est la décomposition de l'interface continue en un ensemble d'interfaces minces, qui revient à introduire un terme de source électronique de la forme $\nabla p \cdot \nabla V$: comme l'espèce électronique est impliquée dans le transfert électronique, nous n'avons pas jugé opportun de choisir cette solution. Une seconde approche est d'introduire une espèce électronique, que l'on doit modéliser, et la résolution du problème est alors étendue à un domaine rectangulaire, donc simple numériquement.

Une dernière méthode envisagée consiste à forcer le potentiel électrostatique à être uniforme dans le métal et à satisfaire l'équation de Poisson dans la solution, le potentiel de zone d'interface raccordant continûment les deux zones. Cette méthode *non physique* considère le potentiel électrostatique comme une espèce qui diffuse beaucoup plus vite dans le métal que dans la solution, donc un courant

$$j = -D(p^0) \nabla V$$

où $D(0) = 1$ et $D(1)$ grand, la fonction entre les deux étant choisie arbitrairement. L'équation de diffusion du potentiel s'écrit alors

$$\partial_t V + \text{div}(j) - \frac{\rho}{\varepsilon} = 0$$

soit

$$\partial_t V = D(p^0) \Delta V + \nabla D(p^0) \cdot \nabla V + \frac{\rho}{\varepsilon}$$

qui à l'équilibre donne

$$\begin{cases} \Delta V = -\frac{\rho}{D(p^0)\varepsilon} = 0 \text{ dans le métal} \\ \Delta V = -\frac{\rho}{\varepsilon} \text{ dans la solution} \end{cases}$$

L'équation de Poisson dans la zone d'interface est :

$$\Delta V = -\frac{\nabla D(p^0) \cdot \nabla V + \rho/\varepsilon}{D(p^0)}$$

Cette méthode permet de contrôler par le choix de $D(p^0)$ la non-uniformité du potentiel dans le métal (*i.e* le champ électrique) : plus $D(p^0)$ est grand plus le champ électrique sera petit. Remarquons que si on choisit $D(p^0) - 1 \propto p^0$ alors on retrouve une charge de surface de la forme $\nabla p^0 \cdot \nabla V$.

6.4 D. Formulation matricielle du modèle

6.4.1 Introduction

L'écriture sous forme matricielle des équations cinétiques de champ moyen permet d'écrire un algorithme plus simple, car après avoir défini toutes les opérations élémentaires, le calcul des variations des concentrations s'effectue par une séquence d'opérations matricielles. Ainsi les boucles sur les sites du réseau et les sommations sur les voisins sont limitées aux opérations élémentaires, ce qui réduit les chances d'erreurs, par rapport à une programmation plus développée (en écrivant littéralement dans le code les équations cinétiques). De surcroît, il est extrêmement simple de changer le réseau (réseau hexagonal par exemple) ou de prendre en compte des voisins plus lointains : il suffit de modifier les matrices de convolution.

Sur l'exemple d'une équation microscopique pour un modèle Av, avec une interaction avec seulement les plus proches voisins, étudions la transposition matricielle du problème. L'équation s'écrit :

$$\frac{\partial p_{\mathbf{k}}}{\partial t} = - \sum_{\mathbf{a}} J_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{a}} \quad (6.2)$$

où (ε est l'énergie d'interaction) :

$$J_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{a}} = \omega_0 \left[p_{\mathbf{k}} p_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^v \exp \left[-\beta \varepsilon \sum_{\mathbf{a}'} p_{\mathbf{k}+\mathbf{a}'} \right] - p_{\mathbf{k}+\mathbf{a}} p_{\mathbf{k}}^v \exp \left[-\beta \varepsilon \sum_{\mathbf{a}'} p_{\mathbf{k}+\mathbf{a}+\mathbf{a}'} \right] \right]$$

sur un maillage rectangulaire $n \times m$ avec des conditions aux limites périodiques.

Lorsque les opérations matricielles sont effectuées terme à terme, l'opérateur mathématique est accompagné d'un point ($A * B$ est le produit matriciel classique, $A \cdot * B$ est le produit des arguments).

On définit la matrice $P = (p_{\mathbf{k}})$. On remarque que l'évolution de l'élément $p_{\mathbf{k}}$, c'est-à-dire de l'élément \mathbf{k} de la matrice P , dépend de manière symétrique de ses voisins : en effet, il y a échange de particule avec les quatre sites voisins, lesquels interagissent avec leurs quatre voisins respectifs. Ceci se traduit par des sommations sur des voisins, ou les voisins d'un voisin, et ceci n'est rien d'autre qu'un produit de convolution matriciel.

Méthode de convolution matricielle

Cet outil est l'analogue de la convolution des fonctions. Posons quelques notations : soit F la matrice *filtre*, qui va être convoluée à P , carrée et de taille impaire $2p + 1$, dont l'élément est noté $f_{\mathbf{a}}$ où $\mathbf{a} = (k, \ell) \in [-p, p]^2$. On note P^v la matrice des lacunes : $P^v = 1 - P$.

Alors, $P \otimes F$ est la matrice dont l'élément \mathbf{k} est $\sum_{\mathbf{a}} p_{\mathbf{k}+\mathbf{a}} f_{\mathbf{a}}$. Dans le cas d'une somme sur les 4 plus proches voisins :

$$F = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

et $P \otimes F$ est la matrice $(\sum_{\mathbf{a}} p_{\mathbf{k}+\mathbf{a}})_{\mathbf{k}}$ où $\mathbf{a} = (\pm 1, 0), (0, \pm 1)$.

La sommation des courants est l'élément de matrice \mathbf{k} :

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{a}} J_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{a}} &= \omega_0 \left\{ p_{\mathbf{k}} \exp \left(-\beta \varepsilon \sum_{\mathbf{a}'} p_{\mathbf{k}+\mathbf{a}'} \right) \sum_{\mathbf{a}} p_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^v \right. \\ &\quad \left. - p_{\mathbf{k}}^v \sum_{\mathbf{a}} \left[p_{\mathbf{k}+\mathbf{a}} \exp \left(-\beta \varepsilon \sum_{\mathbf{a}'} p_{\mathbf{k}+\mathbf{a}'+\mathbf{a}} \right) \right] \right\} \end{aligned}$$

Or

$$\exp \left(-\beta \varepsilon \sum_{\mathbf{a}'} p_{\mathbf{k}+\mathbf{a}'+\mathbf{a}} \right) = (\exp \cdot [-\beta \varepsilon P \otimes F])_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}$$

donc

$$\sum_{\mathbf{a}} \left[p_{\mathbf{k}+\mathbf{a}} \exp \left(-\beta \varepsilon \sum_{\mathbf{a}'} p_{\mathbf{k}+\mathbf{a}'+\mathbf{a}} \right) \right] = ((P \cdot \exp \cdot [-\beta \varepsilon P \otimes F]) \otimes F)_{\mathbf{k}}$$

par ailleurs

$$\sum_{\mathbf{a}} p_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^v = (P^v \otimes F)_{\mathbf{k}}$$

où z est le nombre de voisins, et

$$\exp \left(-\beta \varepsilon \sum_{\mathbf{a}'} p_{\mathbf{k}+\mathbf{a}'} \right) = (\exp \cdot [-\beta \varepsilon P \otimes F])_{\mathbf{k}}$$

donc

$$\begin{aligned} \left(\sum_{\mathbf{a}} j_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{a}} \right)_{\mathbf{k}} &= \omega_0 \{ P \cdot \exp \cdot [-\beta \varepsilon P \otimes F] \cdot (P^v \otimes F) \\ &\quad - P^v \cdot [(P \cdot \exp \cdot [-\beta \varepsilon P \otimes F]) \otimes F] \} \end{aligned}$$

soit, en définitive :

$$\boxed{\frac{\partial P}{\partial t} = -\omega_0 \{ P \cdot \exp \cdot [-\beta \varepsilon P \otimes F] \cdot (P^v \otimes F) - P^v \cdot [(P \cdot \exp \cdot [-\beta \varepsilon P \otimes F]) \otimes F] \}}$$

Remarque

la convolution dans le préfacteur et celle dans l'exponentielle sont les mêmes sauf dans le cas de conditions aux limites fixes ou si l'on considère des voisins plus lointains (voir plus loin).

6.4.2 Remarques sur la programmation

Les intérêts de cette méthode sont multiples :

— changer le nombre de premiers voisins (pour passer par exemple d'un réseau carré à un réseau triangulaire) se fait simplement en remplaçant des 0 par des 1 dans la matrice F ;

— généraliser l'interaction aux seconds, troisièmes, etc. voisins se fait très simplement en changeant uniquement la taille de la matrice F (une matrice de dimension $2p+1$ permet d'explorer $p + p(p+1)/2$ voisins). Ainsi, par exemple, avec $p = 3$, on peut explorer jusqu'au neuvième voisin, et ceci avec la même

équation. Remarquons cependant que la matrice de convolution utilisée pour la sommation des énergies d'interaction n'est *a priori* pas la même que celle utilisée pour la sommation des courants (cette dernière n'ayant que des termes égaux à 0 et 1).

6.4.3 Modèle ABv

on écrit de la même manière, sans préciser le détail du calcul :

$$\boxed{\begin{aligned} \frac{\partial P^\alpha}{\partial t} &= -P^\alpha \cdot (P^v \otimes F) \cdot \omega_\alpha \\ &\quad + P^v \cdot \{(P^\alpha \cdot \omega_\alpha) \otimes F\} \end{aligned}}$$

avec

$$\boxed{\omega_\alpha = \omega_0 \exp. [-\beta (\varepsilon_{\alpha\alpha} P^\alpha + \varepsilon_{\alpha\beta} P^\beta) \otimes F]}$$

On déduit l'équation vérifiée par P^β par une permutation de α et β dans l'équation précédente.

6.4.4 Généralisation

Modèle à n espèces A_1, \dots, A_n avec indices $1 \leq \alpha \leq n$.

$$\begin{aligned} \frac{\partial P^\alpha}{\partial t} &= -P^\alpha \cdot (P^v \otimes F) \cdot \omega_\alpha \\ &\quad + P^v \cdot \{(P^\alpha \cdot \omega_\alpha) \otimes F\} \end{aligned}$$

avec

$$\omega_\alpha = \omega_0 \exp. \left[-\beta \left(\sum_{\alpha'} \varepsilon_{\alpha\alpha'} P^{\alpha'} \right) \otimes F \right]$$

Avec champ

Il suffit de remplacer P^α par $P^\alpha \cdot \exp(\Phi^\alpha/2)$ et P^v par $P^v \cdot \exp(-\Phi^\alpha/2)$ dans les préfacteurs des courants ($\Phi^\alpha = \beta q_\alpha V$, où V est la matrice potentiel), on obtient

$$\begin{aligned} \frac{\partial P^\alpha}{\partial t} &= -P^\alpha \cdot \exp(\Phi^\alpha/2) \cdot ((P^v \cdot \exp(-\Phi^\alpha/2)) \otimes F) \cdot \omega_\alpha \\ &\quad + (P^v \cdot \exp(-\Phi^\alpha/2)) \cdot \{((P^\alpha \cdot \exp(\Phi^\alpha/2)) \cdot \omega_\alpha) \otimes F\} \end{aligned} \quad (6.3)$$

avec

$$\omega_\alpha = \omega_0 \exp \cdot \left[-\beta \left(\sum_{\alpha'} \varepsilon_{\alpha\alpha'} P^{\alpha'} \right) \otimes F \right]$$

Espèce électronique

D'après le chapitre 3.4, l'équation cinétique pour l'espèce électronique s'écrit

$$\frac{\partial p_{\mathbf{k}}^e}{\partial t} = \frac{\omega^e f(p_{\mathbf{k}}^0)}{kT} \sum_{\mathbf{a}} f(p_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^0) \mathcal{D}_{\mathbf{a}} \left(-eV_{\mathbf{k}} + \frac{p_{\mathbf{k}}^e}{D(E_F)} \right)$$

soit sous forme matricielle

$$\begin{aligned} \frac{\partial P^e}{\partial t} &= \frac{\omega^e}{kT} f(P^0) \cdot * \left\{ \left[f(P^0) \cdot * \left(-eV + \frac{P^e}{D(E_F)} \right) \right] \otimes F \right. \\ &\quad \left. - \left(-eV + \frac{P^e}{D(E_F)} \right) \cdot * (f(P^0) \otimes F) \right\} \end{aligned} \quad (6.4)$$

Transfert électronique

La contribution de transfert électronique aux équations cinétiques de champ moyen, pour les espèces impliquées dans le transfert, s'écrit d'après (3.62) et (3.5.3) (au signe près)

$$\sum_{\mathbf{a}} j_0 \beta (1 - f(p_{\mathbf{k}}^0)) f(p_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^0) (\exp \beta (\tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^+ + \tilde{\mu}_{\mathbf{k}+\mathbf{a}}^e) - \exp \beta \tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^0)$$

soit en écriture matricielle (on note $\tilde{\Gamma}^\alpha = (\tilde{\mu}_{\mathbf{k}}^\alpha)_{\mathbf{k}}$)

$$\begin{aligned} j_0 \beta (1 - f(P^0)) \cdot * \left\{ \exp(\beta \tilde{\Gamma}^+) \cdot * \left[f(P^0) \cdot * \exp(\beta \tilde{\Gamma}^e) \right] \otimes F \right. \\ \left. - \exp(\beta \tilde{\Gamma}^0) \cdot * [f(P^0) \otimes F] \right\} \end{aligned} \quad (6.5)$$

6.4.5 Ecriture des conditions aux limites

Pour chaque espèce, dans la direction parallèle aux électrodes, on suppose une condition aux limites périodique. Dans l'autre direction, on a soit une condition aux limites de flux nul (espèces non électroniques) soit contact avec un réservoir (espèce électronique) :

1. Limite périodique ; le calcul numérique est très simple puisqu'il suffit d'inclure les conditions limites périodiques dans l'opérateur de convolution \otimes , à l'aide d'un simple modulo.
2. Flux nul (rebond des particules) ; la matrice F présente dans les préfacteurs doit changer sur les deux bords :

— bord gauche

$$F = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} ;$$

— bord droit

$$F = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} .$$

3. Contact avec un réservoir ; sur les deux extrémités, il suffit d'ajouter un réservoir de deux sites, car la variation d'une concentration en un site donné dépend des concentrations distantes de deux sites, et à chaque itération, on réinitialise les valeurs des concentrations dans les sites des réservoirs.

6.5 E. Algorithme

6.5.1 Méthodes

Pas de temps adaptatif

Cas d'une espèce L'idée est voisine des grilles adaptatives utilisées lors de la discrétisation spatiale des équations aux dérivées partielles. L'idée est d'adapter, à chaque boucle, le pas de temps, de telle sorte que la variation relative maximale des concentrations locales des différentes espèces soit de δp_ε .

Cela s'écrit

$$\forall \mathbf{k}, \left| \frac{dp_{\mathbf{k}}}{p_{\mathbf{k}}} \right| < \delta p_\varepsilon$$

avec en pratique δp_ε de l'ordre de 0,01. Ceci permet, en outre, d'éviter que $p_{\mathbf{k}}$ ne s'approche trop de 0. Pour éviter que $p_{\mathbf{k}}$ ne s'approche trop de 1, on impose également

$$\forall \mathbf{k}, \left| \frac{dp_{\mathbf{k}}}{1 - p_{\mathbf{k}}} \right| < \delta p_{\varepsilon}$$

ce qui peut être résumé par

$$\forall \mathbf{k}, \left| \frac{dp_{\mathbf{k}}}{(1 - p_{\mathbf{k}}) p_{\mathbf{k}}} \right| < \delta p_{\varepsilon} \quad (6.6)$$

Or, $dp_{\mathbf{k}} = dt \cdot p'_{\mathbf{k}}$ donc :

$$\forall \mathbf{k}, \left| \frac{dt \cdot p'_{\mathbf{k}}}{(1 - p_{\mathbf{k}}) p_{\mathbf{k}}} \right| < \delta p_{\varepsilon} \text{ soit } |dt| < \delta p_{\varepsilon} / \left| \frac{p'_{\mathbf{k}}}{(1 - p_{\mathbf{k}}) p_{\mathbf{k}}} \right|$$

soit finalement :

$$\delta t = \delta p_{\varepsilon} / \max_{\mathbf{k}} \left| \frac{p'_{\mathbf{k}}}{(1 - p_{\mathbf{k}}) p_{\mathbf{k}}} \right| \text{ et } T = \delta p_{\varepsilon} \sum_{boucle} \left(\max_{\mathbf{k}} \left| \frac{p'_{\mathbf{k}}}{(1 - p_{\mathbf{k}}) p_{\mathbf{k}}} \right| \right)^{-1}$$

Le pas de temps est en général très petit au début de la simulation numérique, car les interfaces rectangulaires sont à l'origine de courants très forts. Lorsque l'interface continue est établie, le pas de temps se stabilise.

Dans le cas de n espèces, il faut rajouter la condition

$$\sum_{\alpha} (p_{\mathbf{k}}^{\alpha} + dp_{\mathbf{k}}^{\alpha}) \leq 1 \quad (6.7)$$

Modération du pas de temps Avec les critères (6.6) et (6.7), on est assuré que les concentrations des espèces non-électroniques seront maintenues entre 0 et 1. En revanche, cela n'empêche pas d'éventuelles oscillations numériques du pas de temps; pour les éviter, le pas de temps utilisé dans le calcul ne doit pas pouvoir augmenter trop vite (en revanche, il doit pouvoir diminuer très rapidement).

On note Δt_r le pas de temps *réel*, utilisé à l'itération précédente, Δt_c le pas de temps *cible* et Δt_a le pas de temps *adaptatif*, satisfaisant aux critères (6.6) et (6.7).

A intervalles réguliers de longueur t_c , on estime le pas de temps cible comme étant le pas de temps adaptatif

$$\Delta t_c = \Delta t_a \quad (6.8)$$

et l'incrément de pas de temps

$$\frac{\Delta t_c - \Delta t_r}{t_c} \quad (6.9)$$

permet d'atteindre lentement le pas de temps cible. Ainsi, le pas de temps augmente lentement : cependant, à chaque pas de temps, on vérifie que le pas de temps réel Δt_r ne dépasse pas le pas de temps adaptatif Δt_a . Dans le cas contraire, c'est-à-dire si $\Delta t_r > \Delta t_a$ alors on diminue par un facteur donné (facteur 5 dans nos simulations) le pas de temps Δt_r et recommence les procédures (6.8) et (6.9). En pratique, comme le pas de temps Δt_r évolue lentement et pour économiser du temps de calcul l'ensemble de la procédure de calcul du pas de temps n'est pas accomplie à chaque itération, mais à intervalles réguliers (de l'ordre de quelques dizaines).

Calcul du potentiel

Pour réduire le temps de calcul du potentiel, on impose une valeur fixée du potentiel à l'intérieur des deux électrodes jusqu'à une certaine distance des interfaces – définie par une condition du type $p_{\mathbf{k}}^0/p_{\mathbf{k}}^v$ supérieur à une valeur donnée, ce qui réduit le temps de diffusion des électrons de la source à l'interface. On adapte alors la concentration d'électrons dans cette même zone pour avoir une densité de charges nulle.

Relaxation des électrons

La mobilité électronique est très faible entre les électrodes : en conséquence (i) les électrons produits par dissolution anodique sont piégés dans une zone à faible concentration métallique et (ii) le transport accumule des électrons dans la zone de la solution. On peut résoudre ce problème en introduisant dans le modèle physique pour les électrons un coût énergétique lorsqu'un électron est juste en dehors du métal, avec un puits de potentiel lié à la concentration métallique (travail de sortie). Nous avons choisi d'introduire une correction non-physique à l'équation cinétique des électrons, par un terme de relaxation du type $(1 - f(p_{\mathbf{k}}^0))p_{\mathbf{k}}^e$ où f est la fonction seuil (3.39) définie à la page 52, avec des paramètres p_c et ξ différents de ceux utilisés pour le transport et le transfert électronique (pour ne pas supprimer les électrons par relaxation dans les zones d'interfaces).

6.5.2 Architecture

L'étude numérique comporte trois volets :

1. code de calcul numérique : procédural en langage C ;
2. script d'exécution du code de calcul en perl ;
3. traitement des résultats : manuel (xmgr, matlab) ou par scripts perl (création d'images en format comprimé, d'animations, de pages de résultats au format HTML).

Code de calcul numérique

Ce code se décompose en trois fichiers :

- *emfke.c* contenant la fonction principale ;
- *lib/functions.c* petite librairie de fonctions ;
- *lib/data.h* fichier d'entête, avec les valeurs des paramètres.

Chaque expérience est identifiée par un numéro, par exemple 752, et le fichier d'entête correspondant est archivé sous le nom *lib/data.h.752*. Les résultats du calcul sont stockés dans un répertoire nommé *results/752/*.

Ce programme traite les équations entièrement sous forme matricielle. On définit des opérations élémentaires – addition, multiplication terme-à-terme, convolution, etc. et chaque équation cinétique est écrite en terme d'opérations vectorielles (cf. section 6.4.1). Chaque itération est donc une séquence d'opérations vectorielles, qui permet de calculer les variations des concentrations et le nouveau potentiel électrostatique.

Voici les étapes dans l'exécution de la fonction principale :

1. enregistrement des paramètres physiques (ω^α , $\varepsilon^{\alpha\beta}$, etc.) dans un fichier ;
2. analyse des paramètres de commandes. Ces paramètres permettent de faire *certaines choix initiaux*, sur les conditions aux limites, sur la dimensionnalité, sur l'enregistrement des résultats, sur la méthode employée pour le calcul du potentiel électrostatique – gradient conjugué ou relaxation, et enfin sur les champs initiaux (le calcul peut être un nouveau calcul ou la continuation d'un autre) ;
3. initialisation des matrices de convolution et de concentration, soit en affectant des valeurs initiales calculées pour un nouveau calcul, soit en récupérant les valeurs d'un calcul précédent ;
4. ajout de bruit, ou d'une perturbation sinusoïdale sur les concentrations ;

5. premiers calculs avant l'itération principale : densité de charges et potentiel électrostatique ;
6. boucle principale d'itération sur le temps. L'ordre d'itération t varie de 0 à une valeur maximale t_{\max} (de l'ordre de 10000 à 100000 pas), mais lorsque $t = t_{\max}$ on réinitialise t à 0, ce qui rend la boucle infinie. Au cours d'une itération, on procède au calcul
 - (a) de la taille de l'anode tous les t_{\max}/n pas de temps (où $n \sim 1 - 5$) ; si celle-ci a reculé au-delà d'une certaine limite, on avance l'anode d'un site et on fait reculer la cathode d'un site également,
 - (b) des différents termes pour la partie transport des équations cinétiques de champ moyen, écrites sous forme matricielle, c'est-à-dire :
 - i. P^v et $P^v \otimes F$
 - ii. $P^\alpha \cdot \exp(\Phi^\alpha/2)$ pour $\alpha \in \{+, -\}$
 - iii. $P^v \cdot \exp(-\Phi^\alpha/2)$ et $(P^v \cdot \exp(-\Phi^\alpha/2)) \otimes F$ pour $\alpha \in \{+, -\}$
 - iv. pour chacune des espèces α non-électroniques :

$$-\beta \left(\sum_{\alpha'} \varepsilon_{\alpha\alpha'} P^{\alpha'} \right) \otimes F, \quad \text{puis} \quad \omega_\alpha \quad \text{et} \quad \text{enfin} \\ ((P^\alpha \cdot \exp(\Phi^\alpha/2)) \cdot \omega_\alpha) \otimes F,$$
 - (c) de $f(P)$ pour le transport électronique et le transfert électronique,
 - (d) des termes de transport électronique,
 - (e) des potentiels électrochimiques $\tilde{\Gamma}^\alpha$,
 - (f) des termes de transfert électronique,
 - (g) des variations de concentrations,
 - (h) du pas de temps théorique à choisir pour satisfaire l'équation (6.6),
 - (i) du pas de temps réel,
 - (j) des nouvelles valeurs des concentrations (connaissant leurs variations et le pas de temps réel,
 - (k) de la densité de charges et du potentiel électrostatique. On enregistre alors certains champs sous forme d'images bitmap (ascii) ou de fichiers résultats avec les valeurs réelles.

Script d'exécution du code de calcul

Lorsqu'on a indiqué dans le fichier d'entête *lib/data.h* le numéro de l'expérience 752, on peut exécuter le script *exec.pl* qui exécute les instructions suivantes :

1. récupération du numéro de l'expérience ; test pour vérifier que ce dossier ne contient pas de données (sécurité)
2. création du dossier de résultat *results/752/* si nécessaire
3. suppression des fichiers objets (.o) et du binaire
4. appel au programme make (makefile)
5. le binaire est renommé avec le numéro de l'expérience : *752.ex*
6. exécution du binaire avec les paramètres de commandes, et création d'un fichier *kill752* contenant le nom de la machine sur laquelle le calcul est lancé et une commande permettant de supprimer le processus

Scripts de traitement des résultats

Pour un traitement individuel de certains résultats, on utilise *xmgr* (visualisation 2D) ou *matlab* (visualisation 3D et calculs). Pour un traitement automatisé des résultats, essentiellement pour créer des images et animations dans un format comprimé, et les insérer dans des pages web de résultats, on utilise des scripts en *bash*, *perl*, avec les outils comme *ImageMagick* et *metapost*.

6.5.3 Paramètres des expériences présentées

N	M	$p_S^{+/-}/p_{A/C}^{+/-}$	$p_S^0/p_{A/C}^0$	$p_S^s/p_{A/C}^s$	dt_r	
200	\times	0.0106/0.0003	0.0253/0.925	0.925/0.0253	$1-2$	

β	ε^{00}	$\varepsilon^{s-}/\varepsilon^{ss}/\varepsilon^{s+}$	$\varepsilon^{0s}/\varepsilon^{0+}/\varepsilon^{0-}$	β	E_F	$\mathcal{D}(E_F)$
1	1	1	0	1	-1.96	1000

$\omega_0^{-/+}$	ω_0^0	ω^*	ω^e
1	1	0	$1e-04$

$V_A - V_C$	$q^+ = -q^-$	ϵ
0.2	1	0.05

δp_ϵ	p_c	ξ	$p_c^{\text{relaxation}}$	$\xi^{\text{relaxation}}$
0.0001	0.5	0.1	0	0

Expérience 280

N	M	$p_S^{+/-}/p_{A/C}^{+/-}$	$p_S^0/p_{A/C}^0$	$p_S^s/p_{A/C}^s$	dt_r
200	\times	0.00354/0.0001	0.0253/0.925	0.925/0.0253	0.3885 – 4.085

β	ϵ^{00}	$\epsilon^{s-}/\epsilon^{ss}/\epsilon^{s+}$	$\epsilon^{0s}/\epsilon^{0+}/\epsilon^{0-}$	β	E_F	$\mathcal{D}(E_F)$
1	1	1	0	1	-1.96	1000

$\omega_0^{-/+}$	ω_0^0	ω^*	ω^e
1000	1000	0	1

$V_A - V_C$	$q^+ = -q^-$	ϵ
0	1	0.05

δp_ϵ	p_c	ξ	$p_c^{\text{relaxation}}$	$\xi^{\text{relaxation}}$
0.01	0.5	0.1	0	0

Expérience 300

N	M	$p_S^{+/-}/p_{A/C}^{+/-}$	$p_S^0/p_{A/C}^0$	$p_S^s/p_{A/C}^s$	dt_r
200	\times	0.01/0.0003	0.025/0.925	0.907/0.0253	1 – 3.137

β	ϵ^{00}	$\epsilon^{s-}/\epsilon^{ss}/\epsilon^{s+}$	$\epsilon^{0s}/\epsilon^{0+}/\epsilon^{0-}$	β	E_F	$\mathcal{D}(E_F)$
1	1	1	0	1	4.42	1000

$\omega_0^{-/+}$	ω_0^0	ω^*	ω^e
0.1	0.1	$1e-06$	$1e-04$

$V_A - V_C$	$q^+ = -q^-$	ϵ
10	1	0.05

δp_ϵ	p_c	ξ	$p_c^{\text{relaxation}}$	$\xi^{\text{relaxation}}$
0.01	0.5	0.1	0.2	0.01

Expérience 616

N	M	$p_S^{+/-}/p_{A/C}^{+/-}$	$p_S^0/p_{A/C}^0$	$p_S^s/p_{A/C}^s$	dt_r
200	\times	0.01/0.0003	0.025/0.925	0.907/0.0253	0.7695 – 69.27

β	ϵ^{00}	$\epsilon^{s-}/\epsilon^{ss}/\epsilon^{s+}$	$\epsilon^{0s}/\epsilon^{0+}/\epsilon^{0-}$	β	E_F	$\mathcal{D}(E_F)$
1	1	1	0	1	4.44	1000

$\omega_0^{-/+}$	ω_0^0	ω^*	ω^e
0.1	0.1	1e – 06	1e – 04

$V_A - V_C$	$q^+ = -q^-$	ϵ
0	1	0.05

δp_ϵ	p_c	ξ	$p_c^{\text{relaxation}}$	$\xi^{\text{relaxation}}$
0.01	0.5	0.1	0.2	0.01

Expérience 627

N	M	$p_S^{+/-}/p_{A/C}^{+/-}$	$p_S^0/p_{A/C}^0$	$p_S^s/p_{A/C}^s$	dt_r
200	\times	0.01/0.0003	0.025/0.925	0.907/0.0253	0.7921 – 4.549

β	ϵ^{00}	$\epsilon^{s-}/\epsilon^{ss}/\epsilon^{s+}$	$\epsilon^{0s}/\epsilon^{0+}/\epsilon^{0-}$	β	E_F	$\mathcal{D}(E_F)$
1	1	1	0	1	6.44	1000

$\omega_0^{-/+}$	ω_0^0	ω^*	ω^e
0.1	0.1	1e – 06	1e – 04

$V_A - V_C$	$q^+ = -q^-$	ϵ
0	1	0.05

δp_ϵ	p_c	ξ	$p_c^{\text{relaxation}}$	$\xi^{\text{relaxation}}$
0.01	0.5	0.1	0.2	0.01

Expérience 628

N	M	$p_S^{+/-}/p_{A/C}^{+/-}$	$p_S^0/p_{A/C}^0$	$p_S^s/p_{A/C}^s$	dt_r
200	\times	0.02/0.0006	0.0101/0.91	0.91/0.0101	0.611 – 954600

β	ϵ^{00}	$\epsilon^{s-}/\epsilon^{ss}/\epsilon^{s+}$	$\epsilon^{0s}/\epsilon^{0+}/\epsilon^{0-}$	β	E_F	$\mathcal{D}(E_F)$
1.25	1	1	0	1.25	4.42	1000

$\omega_0^{-/+}$	ω_0^0	ω^*	ω^e
1	1	0	0.001

$V_A - V_C$	$q^+ = -q^-$	ϵ
0	1	0.05

δp_ϵ	p_c	ξ	$p_c^{\text{relaxation}}$	$\xi^{\text{relaxation}}$
0.01	0.5	0.1	0.2	0.01

Expérience 651

N	M	$p_S^{+/-}/p_{A/C}^{+/-}$	$p_S^0/p_{A/C}^0$	$p_S^s/p_{A/C}^s$	dt_r
200	\times	0.01/0.0003	0.025/0.925	0.907/0.0253	0.7886 – 4.212

β	ϵ^{00}	$\epsilon^{s-}/\epsilon^{ss}/\epsilon^{s+}$	$\epsilon^{0s}/\epsilon^{0+}/\epsilon^{0-}$	β	E_F	$\mathcal{D}(E_F)$
1	1	1	0	1	4.42	1000

$\omega_0^{-/+}$	ω_0^0	ω^*	ω^e
0.1	0.1	1e – 05	1e – 04

$V_A - V_C$	$q^+ = -q^-$	ϵ
100	1	0.05

δp_ϵ	p_c	ξ	$p_c^{\text{relaxation}}$	$\xi^{\text{relaxation}}$
0.01	0.5	0.1	0.03	0.001

Expérience 661

N	M	$p_S^{+/-}/p_{A/C}^{+/-}$	$p_S^0/p_{A/C}^0$	$p_S^s/p_{A/C}^s$	dt_r
200	\times	0.01/0.0003	0.025/0.925	0.907/0.0253	0.7334 – 9.985

β	ϵ^{00}	$\epsilon^{s-}/\epsilon^{ss}/\epsilon^{s+}$	$\epsilon^{0s}/\epsilon^{0+}/\epsilon^{0-}$	β	E_F	$\mathcal{D}(E_F)$
1	1	1	0	1	4.42	0.01

$\omega_0^{-/+}$	ω_0^0	ω^*	ω^e
$1e-07$	$1e-07$	0	$1e-05$

$V_A - V_C$	$q^+ = -q^-$	ϵ
10	1	0.05

δp_ϵ	p_c	ξ	$p_c^{\text{relaxation}}$	$\xi^{\text{relaxation}}$
0.01	0.5	0.1	0.03	0.001

Expérience 670

N	M	$p_S^{+/-}/p_{A/C}^{+/-}$	$p_S^0/p_{A/C}^0$	$p_S^s/p_{A/C}^s$	dt_r
100	\times	0.01/0.0003	0.025/0.925	0.907/0.0253	0.5198 – 80.86

β	ϵ^{00}	$\epsilon^{s-}/\epsilon^{ss}/\epsilon^{s+}$	$\epsilon^{0s}/\epsilon^{0+}/\epsilon^{0-}$	β	E_F	$\mathcal{D}(E_F)$
1	1	1	0	1	4.42	0.1

$\omega_0^{-/+}$	ω_0^0	ω^*	ω^e
0	0	0	1

$V_A - V_C$	$q^+ = -q^-$	ϵ
100	1	0.05

δp_ϵ	p_c	ξ	$p_c^{\text{relaxation}}$	$\xi^{\text{relaxation}}$
0.01	0.5	0.1	0.03	0.001

Expérience 802

N	M	$p_S^{+/-}/p_{A/C}^{+/-}$	$p_S^0/p_{A/C}^0$	$p_S^s/p_{A/C}^s$	dt_r
200	\times	0.01/0.0003	0.025/0.925	0.907/0.0253	0.3264 – 4.474

β	ϵ^{00}	$\epsilon^{s-}/\epsilon^{ss}/\epsilon^{s+}$	$\epsilon^{0s}/\epsilon^{0+}/\epsilon^{0-}$	β	E_F	$\mathcal{D}(E_F)$
1	1	1	0	1	4.42	0.1

$\omega_0^{-/+}$	ω_0^0	ω^*	ω^e
1	1	0.0001	0.001

$V_A - V_C$	$q^+ = -q^-$	ϵ
100	1	0.05

δp_ϵ	p_c	ξ	$p_c^{\text{relaxation}}$	$\xi^{\text{relaxation}}$
0.01	0.5	0.1	0.03	0.001

Expérience 686

N	M	$p_S^{+/-}/p_{A/C}^{+/-}$	$p_S^0/p_{A/C}^0$	$p_S^s/p_{A/C}^s$	dt_r
100	40	0.01/0.0003	0.025/0.925	0.907/0.0253	0.02079 – 9.963

β	ϵ^{00}	$\epsilon^{s-}/\epsilon^{ss}/\epsilon^{s+}$	$\epsilon^{0s}/\epsilon^{0+}/\epsilon^{0-}$	β	E_F	$\mathcal{D}(E_F)$
1	1	1	0	1	4.42	0.1

$\omega_0^{-/+}$	ω_0^0	ω^*	ω^e
0.1	0.0001	0.0006	0.0001

$V_{\mathcal{A}} - V_{\mathcal{C}}$		$q^+ = -q^-$		ϵ
100		1		0.05
δp_{ϵ}	p_c	ξ	$p_c^{\text{relaxation}}$	$\xi^{\text{relaxation}}$
0.01	0.5	0.1	0.03	0.001

Expérience 736

N	M	$p_S^{+/-}/p_{\mathcal{A}/\mathcal{C}}^{+/-}$	$p_S^0/p_{\mathcal{A}/\mathcal{C}}^0$	$p_S^s/p_{\mathcal{A}/\mathcal{C}}^s$	dt_r	
100	40	0.01/0.0003	0.025/0.925	0.907/0.0253	0.004953 – 9.983	

β	ε^{00}	$\varepsilon^{s-}/\varepsilon^{ss}/\varepsilon^{s+}$	$\varepsilon^{0s}/\varepsilon^{0+}/\varepsilon^{0-}$	β	E_F	$\mathcal{D}(E_F)$
1	1	1	0	1	4.42	0.1

$\omega_0^{-/+}$	ω_0^0	ω^*	ω^e
0.1	0.0001	0.0006	0.0001

$V_{\mathcal{A}} - V_{\mathcal{C}}$	$q^+ = -q^-$	ϵ
99	1	0.05

δp_{ϵ}	p_c	ξ	$p_c^{\text{relaxation}}$	$\xi^{\text{relaxation}}$
0.01	0.5	0.1	0.03	0.001

Expérience 752

Bibliographie

- [1] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller, J. Chem. Phys. 21, 1087 (1953)
- [2] Yu V. Egorov, M. A. Shubin, *Foundations of Statistical Theory of Partial Differential Equations* Springer (1998)

Deuxième partie

Croissance laplacienne d'aiguilles parallèles

Chapitre 7

Introduction

Le modèle d'agrégation limité par la diffusion (DLA), proposé par Witten et Sander [1], est un modèle de croissance très simple – une particule initiale immobile autour de laquelle s'agrègent de manière certaine des marcheurs aléatoires successifs – qui donne des résultats d'une complexité surprenante : des structures arborescentes, possédant des propriétés mathématiques très particulières, celles des objets fractals.

L'intérêt physique de ce modèle est considérable par son champ d'applications. Citons entre autres la croissance dendritique de structures cristallines par solidification, l'électrodéposition [2][3], la digitation visqueuse [4], le claquage diélectrique [5], la croissance de colonies de bactéries [6]. L'origine du champ laplacien peut être un champ de diffusion des particules qui s'agrègent ou de nutriment dans le cas de la croissance des bactéries, le champ de pression (digitations visqueuses) ou un champ électrique comme dans l'électrodéposition ou le claquage diélectrique.

Malgré sa simplicité apparente, la compréhension des mécanismes intimes de ce modèle est encore très restreinte, limitée essentiellement à des études numériques permettant d'obtenir différentes lois d'échelles. La difficulté théorique importante est l'influence de l'ajout d'une particule sur le champ laplacien, par modification de la frontière du domaine où doit être résolue l'équation de Laplace.

Une approche plus modeste consiste alors à simplifier le modèle théorique, en négligeant la présence des branches latérales, donc à étudier la croissance d'aiguilles dont seule l'extrémité peut croître, cette hypothèse étant justifiée à grande échelle [7][8][9][10]. Dans ce cadre, on peut considérer différentes géo-

métries : aiguilles radiales ou parallèles, et différentes conditions aux limites [11] : réflexion (*modèle R*) ou absorption des particules (*modèle A*[12]). Dans ce dernier cas, la particule peut être absorbée par le côté d'une aiguille, mais c'est l'extrémité de cette aiguille qui croît.

Nous nous sommes intéressés au cas de la croissance d'aiguilles parallèles et absorbantes (cf. figure 7.1), car plus proches, nous semble-t-il, de la réalité.

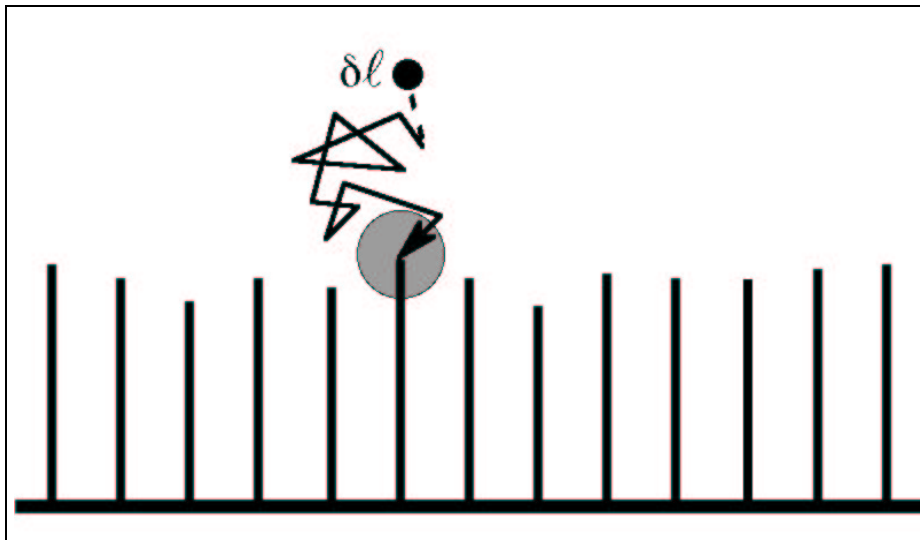


FIG. 7.1 – à chaque instant, une particule s'attache à une aiguille.

Dans un espace à deux dimensions, le formalisme de la transformation conforme a déjà permis d'obtenir des résultats analytiques pour des aiguilles radiales [13]. Dans le cas d'aiguilles parallèles, Adda-Bedia a étendu ce formalisme [14], et obtenu, à l'issue d'une étude numérique une loi d'échelle sur la densité de branches ρ en fonction de la hauteur y , avec un exposant α proche de 1. Cependant, le point le plus discutable de ces travaux est la croissance continue des aiguilles, avec en conséquence une croissance des aiguilles entièrement déterminée par le bruit initial.

Ainsi, en reprenant les équations obtenues par Adda-Bedia, nous supposons la croissance discrète et probabiliste, donc à chaque pas de temps, une particule de taille finie δL possède une certaine probabilité individuelle de s'accrocher à chacune des aiguilles, et l'état du système, décrit par les différentes longueurs des aiguilles, n'est à un instant donné, plus connu de manière certaine : chaque

état possible est assorti d'une probabilité, cette probabilité étant elle-même solution d'une équation de Fokker-Planck.

Après avoir rappelé le formalisme de transformation conforme et exposé une extension probabiliste, nous étudions le cas simple de deux aiguilles, qui peut être résolu entièrement, sans aucune simplification. Dans le cas de n aiguilles équidistantes, nous nous restreignons au régime linéaire, partant d'une distribution initiale où toutes les aiguilles sont de même longueur. On démontre alors un comportement analogue à l'instabilité de Mullins-Sekerka [15], avec une instabilité correspondant à un doublement de période (noter que dans l'instabilité de Mullins-Sekerka, la plus petite échelle d'instabilité est fixée par la tension de surface, alors que dans notre modèle, c'est la distance entre les aiguilles). Enfin, en supposant un scénario de croissance hiérarchique, fait de doublements de période successifs, on peut établir théoriquement la distribution d'aiguilles $\rho(y) \sim \ln y/y$, ce qui correspond à la distribution prédite par Krug *et al.* [12], numériquement et heuristiquement.

Bibliographie

- [1] T.A. Witten, and L.M. Sander, Phys. Rev. Lett. **47**, 1400 (1981).
- [2] R. M. Brady and R. C. Ball, Nature 309, 225 (1984).
- [3] M. Matsushita, M. Sano, Y. Hayakawa, H. Honjo, and Y. Sawada, Phys. Rev. Lett. 53, 286 (1984).
- [4] L. Paterson. Diffusion-limited aggregation and two-fluid displacements in porous media. Phys. Rev. Lett., 1621-1624, 1984.
- [5] L. Niemeyer, C. Pietronero, and H. J. Wiesmann, Phys. Rev. Lett. 52, 1033 (1984).
- [6] M. Matsushita and H. Fujikawa, Physica A 108, 498 (1990).
- [7] J. Szép, U. Lugosi, J. Phys. A, 19 L1109 (1986)
- [8] J.P. Eckmann, P. Meakin, I. Procaccia and R. Zeitak, Phys. Rev. A 39, 3185 (1989)
- [9] G. Rossi, Phys. Rev. A **34**, 3543 (1986) ; Phys. Rev. A **35**, 2246 (1987).
- [10] P. Meakin, Phys. Rev. A **33**, 1984 (1986).
- [11] J. Krug, Adv. Phys. **46**, 158 (1997).
- [12] J. Krug, K. Kassner, P. Meakin, and F. Family, Europhys. Lett. **27**, 527 (1993).
- [13] B. Derrida, and V. Hakim, Phys. Rev. A **45**, 8759 (1992).
- [14] M. Adda Bedia, *Ph.D. thesis*, Paris VI University, 1994 (unpublished).
- [15] W.W. Mullins, and R.F. Sekerka, J. Appl. Phys. **35**, 444 (1964).

Chapitre 8

Equations du modèle

8.1 Equations initiales

On considère n aiguilles dans une géométrie radiale, en croissance grâce au champ laplacien Φ [1]. Alors :

$$\begin{cases} \Delta\Phi = 0 \\ \Phi = 0 \text{ sur les aiguilles} \\ \Phi \sim \ln r \text{ lorsque } r \rightarrow \infty \end{cases}$$

A l'extrémité de la k -ième aiguille, le flux est :

$$|\nabla\Phi_{\vec{r}+\vec{r}_k}| \approx \frac{E_k}{\sqrt{|\vec{r}|}}$$

où E_k est une constante qui dépend uniquement de la position de la pointe de l'aiguille : c'est en fait le flux total sur la pointe [1], donc

$$\frac{dL_k}{dt} = E_k$$

où L_k est la longueur de la k -ième aiguille.

8.1.1 Première transformation conforme

La méthode de transformation conforme permet classiquement de trouver les solutions analytiques de l'équation de Laplace dans un autre espace, de

géométrie plus simple. On introduit une première transformation conforme f qui ramène un cercle unité dans le plan complexe z à une étoile à n branches dans le plan ω

$$\omega = f(z) = Az \prod_{j=0}^{n-1} \left(1 - \frac{e^{i\theta_j}}{z}\right)^{\alpha_j} \quad (8.1)$$

Dans cette transformation, $\pi\alpha_j$ est l'angle entre deux aiguilles successives $\{j-1, j\}$, avec

$$\sum_{j=0}^{n-1} \alpha_j = 2 \quad (8.2)$$

Les angles θ_j donnent les longueurs ℓ_i des aiguilles, et A est un coefficient connu. Les positions des extrémités z_i des aiguilles dans le plan z peuvent être paramétrées par les angles ϕ_i

$$z_i = \exp(i\phi_i) , \quad 0 \leq i \leq n-1 . \quad (8.3)$$

Le champ dans le plan z donné par :

$$\Phi(z) = \log |z| = \operatorname{Re}(\log z) . \quad (8.4)$$

s'exprime alors dans le plan ω par :

$$\Phi(\omega) = \operatorname{Re}[\log(f^{-1}(\omega))] . \quad (8.5)$$

Les longueurs des aiguilles radiales sont données par les modules de $f(z)$ à $z = z_i$:

$$\ell_{rad\,i} = 4A \prod_{j=0}^{n-1} \left| \sin\left(\frac{\phi_i - \theta_j}{2}\right) \right|^{\alpha_j} , \quad \forall 0 \leq i \leq n-1 . \quad (8.6)$$

8.1.2 Seconde transformation conforme

Une seconde transformation conforme $\Omega = \ln \omega$ ramène l'étoile à n branches dans le plan ω à n aiguilles parallèles dans le plan Ω .

Le champ dans le plan Ω est alors :

$$\Phi(\Omega) = \operatorname{Re}[\log(f^{-1}(\exp \Omega))] . \quad (8.7)$$

Les longueurs des aiguilles parallèles sont donc données par les modules de $\ln(f(z))$ aux points $z = z_i$:

$$\ell_i = \log(4A) + \sum_{j=0}^{n-1} \alpha_j \log \left| \sin \left(\frac{\phi_i - \theta_j}{2} \right) \right|, \forall 0 \leq i \leq n-1. \quad (8.8)$$

Comme les positions des pointes maximisent $|f(z)|$ pour $z = z_i$ et $0 \leq i \leq n-1$, on a également les relations entre les angles ϕ_i et θ_j :

$$\sum_{j=0}^{n-1} \alpha_j \cot \frac{\phi_i - \theta_j}{2} = 0, \forall 0 \leq i \leq n-1. \quad (8.9)$$

Enfin, la vitesse de croissance d'une pointe est donnée par :

$$\frac{d\ell_i}{dt} \propto \left[\sum_{j=0}^{n-1} \alpha_j \left(1 + \cot^2 \frac{\phi_i - \theta_j}{2} \right) \right]^{-1/2}, \forall 0 \leq i \leq n-1. \quad (8.10)$$

Cette équation servira à déterminer la probabilité de croissance des aiguilles. Les équations (8.9) et (8.10) sont bien sûr inchangées, par rapport au cas des aiguilles radiales.

En résumant, on a $2n + 1$ inconnues : $\{\theta_i\}_{0 \leq i \leq n}$, $\{\phi_i\}_{0 \leq i \leq n}$ et A et $2n$ équations : (8.8), (8.9), on peut imposer une relation supplémentaire. Adda-Bedia a choisi de poser $\theta_0 = 0$ [2], nous préférons supposer que la valeur moyenne des longueurs est nulle (8.11) à chaque instant, car cela correspond à annuler le premier élément du vecteur des longueurs dans l'espace de Fourier. Ceci s'écrit :

$$\tilde{\ell}_0 = \bar{\ell} \equiv \frac{1}{n} \sum_{i=0}^{n-1} \ell_i = 0. \quad (8.11)$$

8.2 Ecriture matricielle du modèle

La distance entre aiguilles est $\pi\alpha_i$. En introduisant la matrice $\mathbf{C} = \{c_{ij}\}_{0 \leq i, j \leq n-1}$ où :

$$c_{ij} = \cot \frac{\phi_i - \theta_j}{2}. \quad (8.12)$$

La condition (8.9) s'écrit simplement :

$$\mathbf{C} \cdot \vec{\alpha} = \vec{0} , \quad (8.13)$$

où $\vec{\alpha}$ est le vecteur $\{\alpha_i\}_{0 \leq i \leq n-1}$

Il est également commode de poser :

$$\mathbf{D} = \{d_{ij}\}_{0 \leq i, j \leq n-1} \quad (8.14)$$

où :

$$d_{ij} = 1 + c_{ij}^2 . \quad (8.15)$$

La condition (8.10) s'écrit alors :

$$\frac{d\ell_i}{dt} = ((\mathbf{D} \cdot \vec{\alpha})_i)^{-1/2} . \quad (8.16)$$

8.3 Croissance probabiliste

La croissance laplacienne contient deux aspects : d'une part le champ laplacien à l'origine de la compétition des branches, et d'autre part la présence d'un bruit à la surface de l'amas en croissance, nécessaire pour déclencher l'instabilité laplacienne.

Dans les modèles de croissance *continue* de [1] et [2], un bruit initial est introduit, ce dernier déterminant dès le départ les aiguilles qui vont dominer la croissance. En revanche, notre approche consiste à introduire une croissance :

- discrète, par l'ajout à chaque pas de temps d'une particule de taille finie $\delta\ell$
- probabiliste, avec une probabilité individuelle pour chaque aiguille d'accueillir la nouvelle particule. On définit cette probabilité individuelle p_i pour la i -ème aiguille à partir de l'équation (8.10) :

$$p_i = \frac{d\ell_i}{\sum_i d\ell_i}$$

Ainsi, à un instant donné t , un *état possible* du système est décrit par les longueurs $\vec{L} = \{\ell_i\}_{0 \leq i \leq n-1}$, soit un vecteur dans l'espace des longueurs. Mais, de par la nature probabiliste de la croissance, il existe à un instant donné t différents états possibles, non équiprobables : on introduit donc la probabilité

$P(\vec{L}, t)$ d'avoir à l'instant t l'état \vec{L} . Le système est donc entièrement défini à l'instant t par la connaissance de toutes les probabilités $P(\vec{L}, t)$ pour l'ensemble des états possibles $\{\vec{L}\}$ à l'instant t .

Remarquons que les états possibles $\{\vec{L}\}$ à l'instant t se déterminent simplement comme étant les $(t_i - t\delta L/n)_{0 \leq i \leq n-1}$ avec la condition $\sum_i t_i = t\delta L$ et t_i est un entier naturel (cf. (8.11)).

On a maintenant tous les ingrédients pour construire les itérations successives pendant la croissance.

8.4 Itérations du modèle

À l'itération t , les $2n + 1$ paramètres étant connus, il s'agit de les calculer à l'itération $t + 1$, après l'ajout d'une particule de taille $\delta\ell$ sur l'aiguille i . Cet accroissement de longueur est supposé beaucoup plus petit que toute autre longueur du système, on s'autorise donc à linéariser.

Les étapes sont alors les suivantes :

1. Lorsqu'on ajoute une particule sur la i -ème aiguille, on connaît $\vec{\delta L}$:

$$\vec{\delta L} = {}^t\left\{-\frac{\delta\ell}{n}, -\frac{\delta\ell}{n}, \dots, \left\{\delta\ell - \frac{\delta\ell}{n}\right\}_j, \dots, -\frac{\delta\ell}{n}\right\}$$

où l'on a retranché $-\delta\ell/n$ à chaque composante pour s'assurer que la condition (8.11) soit satisfaite.

2. Calcul de $\vec{\delta\theta}$, en utilisant les équations (8.8) et (8.9) :

$$\delta\ell_i = \frac{\delta A}{A} - \sum_{j=0}^{n-1} \frac{\alpha_j}{2} \cot \frac{\phi_i - \theta_j}{2} \delta\theta_j, \quad (8.17)$$

ce qui donne une relation entre $\delta\ell_i$, $\delta\theta_i$ et δA .

Or on impose que la moyenne des ℓ_i reste nulle. D'où la condition,

$$\sum_i \delta\ell_i = 0 = n \frac{\delta A}{A} - \sum_{i,j=0}^{n-1} \frac{\alpha_j}{2} \cot \frac{\phi_i - \theta_j}{2} \delta\theta_j \quad (8.18)$$

Ceci fixe A :

$$\frac{\overrightarrow{\delta A}}{A} = \frac{1}{2n} \mathbf{O} \cdot \mathbf{C} \cdot \overrightarrow{\alpha \delta \theta} \quad (8.19)$$

où $\overrightarrow{\alpha \delta \theta}$ est le vecteur $\{\alpha_i \delta \theta_i\}_{0 \leq i \leq n-1}$ $\mathbf{1}$ est la matrice unité et \mathbf{O} la matrice pleine,

$$\mathbf{O} = \begin{pmatrix} 1 & \dots & 1 \\ \vdots & \dots & \vdots \\ 1 & \dots & 1 \end{pmatrix} \quad (8.20)$$

Si on remplace (8.19) dans (8.17), on obtient $\delta \ell_i$ en fonction des $\delta \theta_j$:

$$\overrightarrow{\delta L} = -\frac{1}{2} \left(\mathbf{1} - \frac{1}{n} \mathbf{O} \right) \cdot \mathbf{C} \cdot \overrightarrow{\alpha \delta \theta} . \quad (8.21)$$

où $(\mathbf{1} - \frac{1}{n} \mathbf{O})$ est un projecteur sur le sous-espace orthogonal à la composante complètement symétrique. L'équation (8.21) est une relation donnant $\overrightarrow{\delta L}$ en fonction de $\overrightarrow{\delta \theta}$. Or, on a besoin de calculer $\overrightarrow{\delta \theta}$ en fonction de $\overrightarrow{\delta L}$: la relation (8.13) montre que $\overrightarrow{\alpha}$ est vecteur propre de \mathbf{C} pour la valeur propre 0, et donc que \mathbf{C} n'est pas inversible. On ne peut donc utiliser directement (8.21) pour déterminer $\overrightarrow{\delta \theta}$. \mathbf{C} étant au plus de rang $n - 1$, on supposera qu'elle est exactement de rang $n - 1$, dimension de l'espace orthogonal à $\overrightarrow{\alpha}$. Dans le cas d'aiguilles équidistantes, $\overrightarrow{\alpha} = \frac{2}{n} \overrightarrow{1}$, et il est alors commode d'utiliser la transformation de Fourier, ce que nous ferons dans l'étude de n aiguilles.

3. Calcul de $\overrightarrow{\delta \phi}$ en fonction de $\overrightarrow{\delta \theta}$. La relation (8.9) donne :

$$0 = \sum_{j=0}^{n-1} \alpha_j (\delta \phi_i - \delta \theta_j) \left(1 + \cot^2 \frac{\phi_i - \theta_j}{2} \right) , \quad (8.22)$$

ce qui permet de calculer les $\delta \phi_i$:

$$\delta \phi_i = \frac{(\mathbf{D} \cdot \overrightarrow{\alpha \delta \theta})_i}{(\mathbf{D} \cdot \overrightarrow{\alpha})_i} . \quad (8.23)$$

4. Connaissant $\overrightarrow{\delta \theta}$ et $\overrightarrow{\delta \phi}$, on peut calculer les nouvelles matrices \mathbf{C} puis \mathbf{D} . La perturbation $\delta \mathbf{C}$ de \mathbf{C} s'obtient simplement à partir de (8.12) :

$$\delta \mathbf{C} = \left\{ -\frac{1}{2} (\delta \phi_i - \delta \theta_j) d_{ij} \right\}_{0 \leq i, j \leq n-1} , \quad (8.24)$$

et $\delta \mathbf{D}$ à partir de la définition de \mathbf{D}

$$\delta \mathbf{D} = 2\mathbf{C}\delta \mathbf{C}$$

5. Connaissant \mathbf{D} et $\delta \mathbf{D}$, on obtient les nouvelles probabilités individuelles (on note $(\mathbf{D}, \vec{\alpha}) = \vec{\Pi}$) :

$$p_i = \frac{d\ell_i}{\sum_i d\ell_i} = \frac{(\Pi_i)^{-1/2}}{\sum_i (\Pi_i)^{-1/2}}. \quad (8.25)$$

en calculant leur variation

$$\delta p_i = \frac{\delta d\ell_i}{\sum_j d\ell_j} - \frac{d\ell_i \sum_h \delta d\ell_h}{\left(\sum_j d\ell_j\right)^2} \quad (8.26)$$

avec $\delta d\ell_i = -\delta D_i / (2D_i^{3/2})$. Notons que l'on a bien conservation de la norme : $\sum_j \delta p_j = 0$.

8.4.1 Invariants

Si on effectue une rotation globale $\delta\vartheta$ des angles θ et ϕ la configuration des aiguilles et toutes les expressions précédentes sont invariantes : ainsi \mathbf{C} reste inchangé et (8.21) s'écrit avec (8.13),

$$\vec{\delta L} = -\frac{1}{n} \left(\mathbf{1} - \frac{1}{n} \mathbf{O} \right) \cdot \mathbf{C} \cdot \left(\vec{\alpha\delta\theta} + \delta\vartheta \vec{\alpha} \right) = -\frac{1}{n} \left(\mathbf{C} - \frac{1}{n} \mathbf{O} \cdot \mathbf{C} \right) \cdot \vec{\alpha\delta\theta}. \quad (8.27)$$

De même le problème est invariant par un accroissement uniforme des longueurs des aiguilles $\vec{\delta L} \implies \vec{\delta L} + \delta\lambda \vec{1}$.

Bibliographie

- [1] B. Derrida, and V. Hakim, Phys. Rev. A **45**, 8759 (1992).
- [2] M. Adda Bedia, *Ph.D. thesis*, Paris VI University, 1994 (unpublished).

Chapitre 9

Croissance de 2 aiguilles

9.1 Calcul des probabilités individuelles_____

Dans le cas à deux aiguilles périodiques ($n = 2$), les équations permettent une résolution complète, quelle que soit la distance entre les aiguilles et sans linéariser. Dans cette approche, différente de ce que l'on vient de voir, on considère comme inconnus les coefficients de \mathbf{C} et comme il suffit que d'une variable pour décrire l'état du système, on choisira $\tilde{\ell}_1 = (\ell_0 - \ell_1)/2$, c'est-à-dire l'écart de longueur entre les deux aiguilles. Le problème est donc complètement défini par la connaissance de $P(\tilde{\ell}_1, t)$.

La forme générale de \mathbf{C} est avec la condition (8.13) :

$$\mathbf{C}(\tilde{\ell}_1) = \begin{Bmatrix} \alpha_1 c_0(\tilde{\ell}_1) & -\alpha_0 c_0(\tilde{\ell}_1) \\ -\alpha_1 c_1(\tilde{\ell}_1) & \alpha_0 c_1(\tilde{\ell}_1) \end{Bmatrix} \quad (9.1)$$

et sa forme réduite(10.15)

$$\tilde{\mathbf{C}}_r(\tilde{\ell}_1) = \left\{ \alpha_1 c_0(\tilde{\ell}_1) + \alpha_0 c_1(\tilde{\ell}_1) \right\} . \quad (9.2)$$

La relation (8.15) permet d'écrire \mathbf{D} sous la forme générale :

$$\mathbf{D}(\tilde{\ell}_1) = \begin{Bmatrix} 1 + \alpha_1^2 c_0(\tilde{\ell}_1)^2 & 1 + \alpha_0^2 c_0(\tilde{\ell}_1)^2 \\ 1 + \alpha_1^2 c_1(\tilde{\ell}_1)^2 & 1 + \alpha_0^2 c_1(\tilde{\ell}_1)^2 \end{Bmatrix} , \quad (9.3)$$

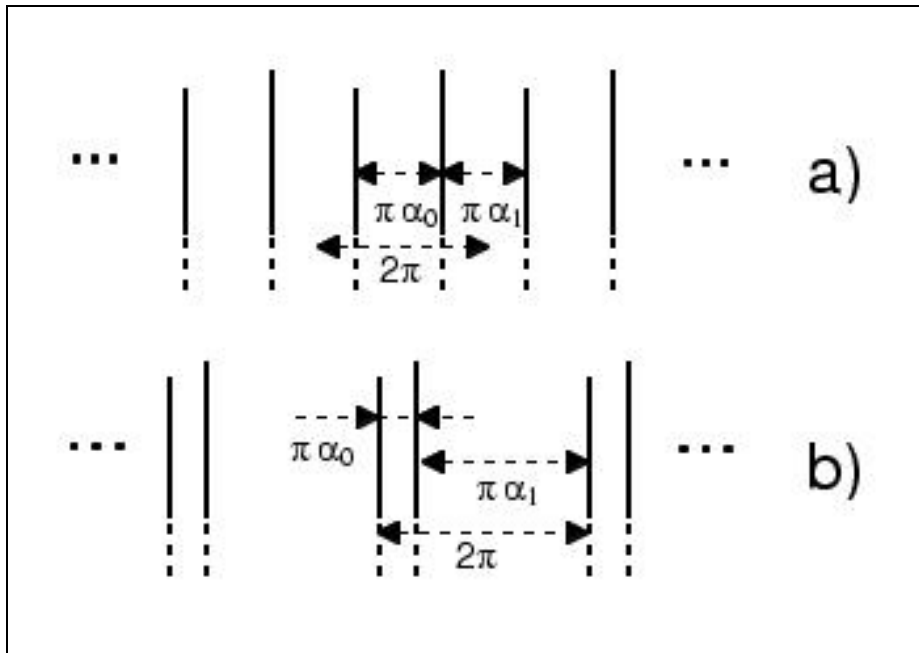


FIG. 9.1 – deux aiguilles périodiques : (a) équidistantes, (b) cas général

d'où les vitesses de croissance 8.16 :

$$\left\{ \frac{d\ell_i(\tilde{\ell}_1)}{dt} \right\} = \left\{ \frac{1}{\sqrt{2(1 + \alpha_0\alpha_1c_0(\tilde{\ell}_1)^2)}} \right. \\ \left. \frac{1}{\sqrt{2(1 + \alpha_0\alpha_1c_1(\tilde{\ell}_1)^2)}} \right\} \quad (9.4)$$

et les probabilités individuelles de croissance 8.25 :

$$\vec{p}(\tilde{\ell}_1) = \frac{1}{\sqrt{1 + \alpha_0\alpha_1c_0(\tilde{\ell}_1)^2} + \sqrt{1 + \alpha_0\alpha_1c_1(\tilde{\ell}_1)^2}} \left\{ \frac{\sqrt{1 + \alpha_0\alpha_1c_1(\tilde{\ell}_1)^2}}{\sqrt{1 + \alpha_0\alpha_1c_0(\tilde{\ell}_1)^2}} \right\}. \quad (9.5)$$

Les conditions initiales ($t = 0$), donnent (10.22) :

$$\vec{L}(0) = \left\{ \begin{array}{c} 0 \\ 0 \end{array} \right\}, \quad (9.6)$$

condition qui détermine via l'équation 8.8 le coefficient A et les angles $\phi_0(0), \theta_0(0), \phi_1(0)$, et $\theta_1(0)$.

On trouve ainsi

$$A = \frac{1}{2} (\alpha_0)^{-\alpha_0/2} (\alpha_1)^{-\alpha_1/2},$$

et après quelques calculs, et en fixant arbitrairement $\theta_0(0) = 0$

$$\left\{ \begin{array}{c} \theta_0(0) \\ \theta_1(0) \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{c} 0 \\ \pi \end{array} \right\} \text{ et } \left\{ \begin{array}{c} \phi_0(0) \\ \phi_1(0) \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{c} 2\text{arccot}\sqrt{\alpha_1/\alpha_0} \\ -2\text{arccot}\sqrt{\alpha_1/\alpha_0} \end{array} \right\}. \quad (9.7)$$

D'où

$$\mathbf{C}(0) = \left\{ \begin{array}{cc} \sqrt{\alpha_1/\alpha_0} & -\sqrt{\alpha_0/\alpha_1} \\ -\sqrt{\alpha_1/\alpha_0} & \sqrt{\alpha_0/\alpha_1} \end{array} \right\} \quad (9.8)$$

et

$$\mathbf{D}(0) = 2 \left\{ \begin{array}{cc} 1/\alpha_0 & 1/\alpha_1 \\ 1/\alpha_0 & 1/\alpha_1 \end{array} \right\}. \quad (9.9)$$

9.1.1 Equations définissant $c_0(\tilde{\ell}_1)$ et $c_1(\tilde{\ell}_1)$

A partir des équations 8.24, 8.21 et 8.23, on montre que $c_0(\tilde{\ell}_1)$ et $c_1(\tilde{\ell}_1)$ sont solutions du système d'équations différentielles couplées suivant :

$$\frac{dc_0(\tilde{\ell}_1)}{d\tilde{\ell}_1} + \frac{(1 + \alpha_0^2 c_0(\tilde{\ell}_1)^2) (1 + \alpha_1^2 c_0(\tilde{\ell}_1)^2)}{\alpha_0 \alpha_1 (1 + \alpha_0 \alpha_1 c_0(\tilde{\ell}_1)^2) (c_0(\tilde{\ell}_1) + c_1(\tilde{\ell}_1))} = 0 \quad (9.10)$$

$$\frac{dc_1(\tilde{\ell}_1)}{d\tilde{\ell}_1} - \frac{(1 + \alpha_0^2 c_1(\tilde{\ell}_1)^2) (1 + \alpha_1^2 c_1(\tilde{\ell}_1)^2)}{\alpha_0 \alpha_1 (1 + \alpha_0 \alpha_1 c_1(\tilde{\ell}_1)^2) (c_0(\tilde{\ell}_1) + c_1(\tilde{\ell}_1))} = 0 \quad (9.11)$$

Pour trouver les solutions de ce système, on procède en deux étapes :

1. en éliminant $d\tilde{\ell}_1$ on obtient la relation entre $c_0(\tilde{\ell}_1)$ et $c_1(\tilde{\ell}_1)$. Leur produit est constant et cette constante est déterminée par les conditions initiales

$$c_0(\tilde{\ell}_1) c_1(\tilde{\ell}_1) = 1/(\alpha_0 \alpha_1) \quad (9.12)$$

2. cette relation reportée dans l'une ou l'autre des équations donne $c_0(\tilde{\ell}_1)$ et $c_1(\tilde{\ell}_1)$. En fait la solution est définie paramétriquement : si on pose

$$c_0(\tilde{\ell}_1) = 1/(u\sqrt{\alpha_0 \alpha_1}) ; c_1(\tilde{\ell}_1) = u/\sqrt{\alpha_0 \alpha_1} \quad (9.13)$$

la solution de (9.10) donne alors $\tilde{\ell}_1$ sous la forme

$$\exp [\tilde{\ell}_1] = u \left(\frac{\alpha_0 + \alpha_1 u^2}{\alpha_1 + \alpha_0 u^2} \right)^{(\alpha_0 - \alpha_1)/4}. \quad (9.14)$$

Les probabilités de croissance sont alors (9.5) et (9.13)

$$\boxed{p_1(\tilde{\ell}_1) = \frac{u}{1+u} ; p_2(\tilde{\ell}_1) = \frac{1}{1+u}} \quad (9.15)$$

où u est définie de manière implicite par 9.14. On rappelle que α_0 et α_1 sont liés par 8.2.

9.2 Équation de Fokker-Planck discrète

Si à $t + \delta t$ l'état du système est défini par $\tilde{\ell}_1$ alors à l'instant précédent t , il y avait deux états possibles pour aboutir à ce nouvel état : $\tilde{\ell}_1 - \delta\ell/2$ ou $\tilde{\ell}_1 + \delta\ell/2$. La première transition possible $\tilde{\ell}_1 - \delta\ell/2 \rightarrow \tilde{\ell}_1$ correspond à l'ajout d'une particule sur la première aiguille, donc cette transition a une probabilité $p_1(\tilde{\ell}_1 - \delta\ell/2)$ de se produire. Noter que l'autre transition possible de cet état $\tilde{\ell}_1 - \delta\ell/2$ à t par ajout d'une particule sur la seconde aiguille, associée à la probabilité complémentaire $p_2(\tilde{\ell}_1 - \delta\ell/2)$ existe, mais correspond à une transition vers au nouvel état $\tilde{\ell}_1 - \delta\ell$ à $t + \delta t$, qui n'est pas l'état qui nous intéresse à $t + \delta t$.

En revanche la seconde transition possible $\tilde{\ell}_1 + \delta\ell/2 \rightarrow \tilde{\ell}_1$ correspond à l'ajout d'une particule sur la seconde aiguille, avec une probabilité $p_2(\tilde{\ell}_1 + \delta\ell/2)$.

En équation, ceci se traduit par :

$$P(\tilde{\ell}_1, t + \delta t) = p_1(\tilde{\ell}_1 - \delta\tilde{\ell}_1) \cdot P(\tilde{\ell}_1 - \delta\tilde{\ell}_1, t) + p_2(\tilde{\ell}_1 + \delta\tilde{\ell}_1) \cdot P(\tilde{\ell}_1 + \delta\tilde{\ell}_1, t) \quad (9.16)$$

avec $\delta\tilde{\ell}_1 = \delta\ell/2$.

C'est une équation de diffusion avec champ, comme on le voit aisément. On pose pour le terme différence finie première,

$$\mathfrak{D}_{\delta\tilde{\ell}_1}^{(1)} f(\tilde{\ell}_1, t) = \frac{f(\tilde{\ell}_1 + \delta\tilde{\ell}_1, t) - f(\tilde{\ell}_1 - \delta\tilde{\ell}_1, t)}{2\delta\tilde{\ell}_1} = \frac{\partial f(\tilde{\ell}_1, t)}{\partial \tilde{\ell}_1} + O(\delta\tilde{\ell}_1) \quad (9.17)$$

et pour la différence finie seconde,

$$\mathfrak{D}_{\delta\tilde{\ell}_1}^{(2)} f(\tilde{\ell}_1, t) = \frac{f(\tilde{\ell}_1 + \delta\tilde{\ell}_1, t) - 2f(\tilde{\ell}_1, t) + f(\tilde{\ell}_1 - \delta\tilde{\ell}_1, t)}{(\delta\tilde{\ell}_1)^2} = \frac{\partial^2 f(\tilde{\ell}_1, t)}{\partial \tilde{\ell}_1^2} + O(\delta\tilde{\ell}_1) \quad (9.18)$$

de sorte que l'équation d'évolution (9.16) s'écrit rigoureusement (mais à l'ordre un en δt),

$$\boxed{\frac{\partial P(\tilde{\ell}_1, t)}{\partial t} = D \cdot \mathfrak{D}_{\delta\tilde{\ell}_1}^{(2)} P(\tilde{\ell}_1, t) - v \cdot \mathfrak{D}_{\delta\tilde{\ell}_1}^{(1)} (\mathcal{U}(\tilde{\ell}_1) P(\tilde{\ell}_1, t))} \quad (9.19)$$

où l'on a introduit les constantes

$$\boxed{v = \frac{\delta\ell}{2\delta t} \quad \text{et} \quad D = \frac{(\delta\ell)^2}{8\delta t}} \quad (9.20)$$

v est la vitesse de croissance de l'aiguille la plus longue (qui écranterait l'autre), D le coefficient de *diffusion* du collage entre les deux aiguilles, et $\tilde{\ell}_1 = (\ell_0 - \ell_1)/2$.

Aux temps courts, les particules se collent au hasard sur l'une ou l'autre des aiguilles (régime de diffusion de l'équation de Fokker-Planck), et avec la seule diffusion, après un certain temps, les états avec $\tilde{\ell}_1/\delta\tilde{\ell}_1$ non voisin de zéro, ont une probabilité qui n'est plus négligeable. Si la différence entre p_1 et p_2 est significative, alors le phénomène d'écrantage de l'aiguille la plus longue, intervient (régime de migration de l'équation de Fokker-Planck). Cette transition intervient d'autant plus tôt que la taille de la particule est grande, la distance inter-aiguilles étant fixée.

La fonction \mathcal{U} caractérise l'effet d'écrantage,

$$\mathcal{U}(\tilde{\ell}_1) = \frac{u(\tilde{\ell}_1) - 1}{u(\tilde{\ell}_1) + 1} \quad (9.21)$$

où $u(\tilde{\ell}_1)$ est défini implicitement par (9.14) : un faisceau de courbes $\mathcal{U}(\tilde{\ell}_1)$ pour différentes distances interaiguilles α_0 est représenté sur la figure 9.2.

On peut cependant trouver les expressions asymptotiques de \mathcal{U} dans les régions :

– initiale $\tilde{\ell}_1 \rightarrow 0$,

$$\mathcal{U}(\tilde{\ell}_1) \sim \frac{\tilde{\ell}_1}{2\alpha_0\alpha_1} \quad (9.22)$$

lorsque la diffusion domine,

– finale $\tilde{\ell}_1 \rightarrow \pm\infty$

$$\mathcal{U}(\tilde{\ell}_1) = \pm 1$$

lorsque l'aiguille la plus longue croît à la vitesse v .

Pour un système d'aiguilles équidistantes (cf. figure 9.1 : a), $\alpha_0 = \alpha_1 = 1$, alors $u(\tilde{\ell}_1) = \exp \tilde{\ell}_1$ et $\mathcal{U}(\tilde{\ell}_1) = \tanh \left(\tilde{\ell}_1/2 \right)$.

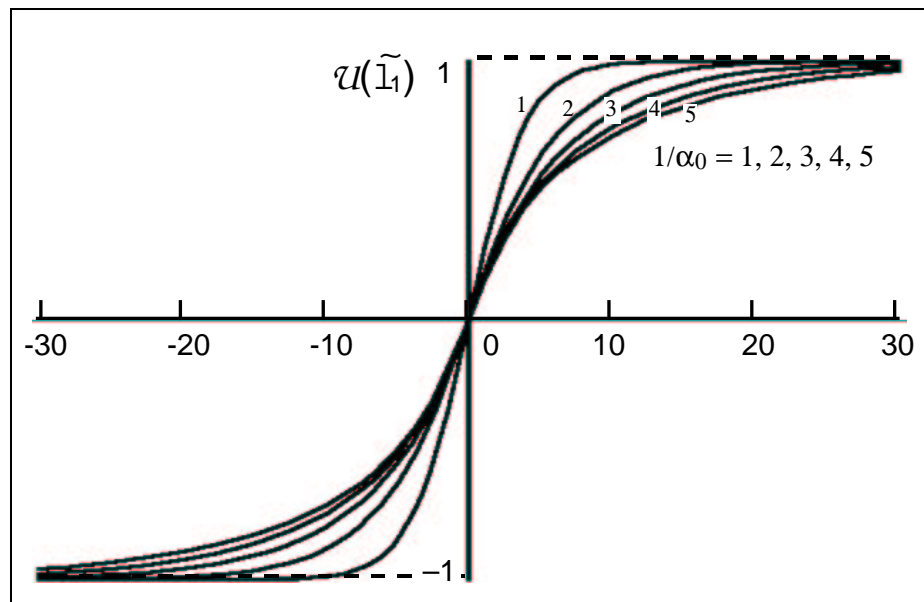


FIG. 9.2 – fonction d'écrantage pour différentes valeurs de la distance interaiguilles α_0

9.3 Equation de Fokker-Planck continue_____

Dans le cas général, où $\alpha_0 \neq \alpha_1$ et dans la limite continue, l'équation d'évolution des probabilités s'écrit alors explicitement

$$\frac{\partial P(\tilde{\ell}_1, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2}{\partial \tilde{\ell}_1^2} P(\tilde{\ell}_1, t) - v \frac{\partial}{\partial \tilde{\ell}_1} \left(P(\tilde{\ell}_1, t) \mathcal{U}(\tilde{\ell}_1) \right), \quad (9.23)$$

mais la forme explicite de $\mathcal{U}(\tilde{\ell}_1)$ ne peut s'obtenir.

Les équations (9.19) et (9.23) sont des équations de Fokker-Planck représentant la diffusion d'une particule de coordonnée $\tilde{\ell}_1$ dans le potentiel

$$V(\tilde{\ell}_1) = -v \int \mathcal{U}(\tilde{\ell}_1) d\tilde{\ell}_1.$$

Dans le cas $\alpha_0 = \alpha_1 = 1$, ce potentiel (cf. figure (9.3)) est explicitement

$$V(\tilde{\ell}_1) = -v \log \left(\cosh(\tilde{\ell}_1/2) \right),$$

et l'évolution temporelle de la solution de l'équation (9.23), avec comme condition initiale des aiguilles de même longueur :

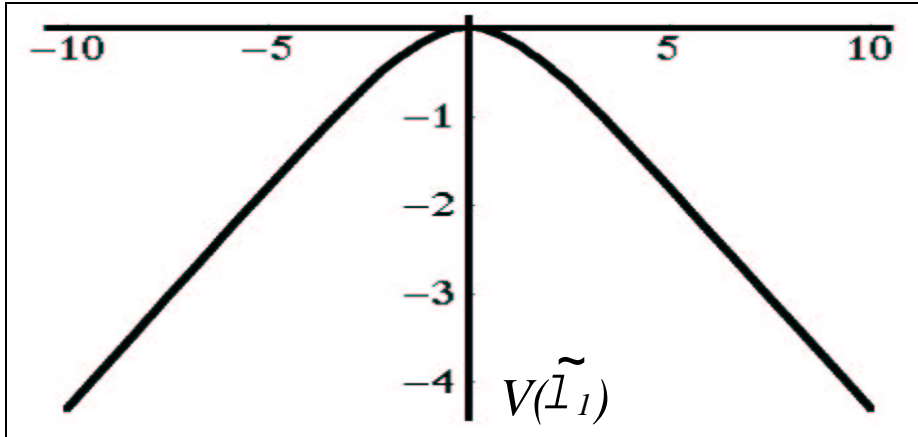


FIG. 9.3 – potentiel dans lequel diffuse la particule de degré de liberté $\tilde{\ell}_1$

9.3.1 Fluctuations temporelles

On a

$$\left\langle \tilde{\ell}_1 \right\rangle (t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{\ell}_1 P(\tilde{\ell}_1, t) d\tilde{\ell}_1 = 0 \quad (9.24)$$

car la fonction $\tilde{\ell}_1 \rightarrow \tilde{\ell}_1 P(\tilde{\ell}_1, t)$ est impaire.

Mais en revanche :

$$\left\langle \tilde{\ell}_1^2 \right\rangle (t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{\ell}_1^2 P(\tilde{\ell}_1, t) d\tilde{\ell}_1 \quad (9.25)$$

est non-nulle car la fonction est maintenant paire. Pour trouver l'équation différentielle que satisfait l'écart quadratique moyen $\left\langle \tilde{\ell}_1^2 \right\rangle$, on dérive 9.25

$$\begin{aligned} \frac{\partial \left\langle \tilde{\ell}_1^2 \right\rangle}{\partial t} &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\tilde{\ell}_1^2 \partial P(\tilde{\ell}_1, t)}{\partial t} d\tilde{\ell}_1 \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{\ell}_1^2 \left[D \cdot \partial_{\tilde{\ell}_1}^2 P(\tilde{\ell}_1, t) - v \cdot \partial_{\tilde{\ell}_1} \left(P(\tilde{\ell}_1, t) \cdot \mathcal{U}(\tilde{\ell}_1) \right) \right] d\tilde{\ell}_1 \end{aligned} \quad (9.26)$$

et par intégration par parties :

$$\boxed{\frac{\partial \left\langle \tilde{\ell}_1^2 \right\rangle}{\partial t} = 2D + 2v \left\langle \tilde{\ell}_1 \mathcal{U}(\tilde{\ell}_1) \right\rangle} . \quad (9.27)$$

(Avec $v = 0$, on retrouve $\left\langle \tilde{\ell}_1^2 \right\rangle = 2Dt$.) Au début $\tilde{\ell}_1 \ll 1$, $\mathcal{U}(\tilde{\ell}_1) \approx \tilde{\ell}_1 / (2\alpha_0\alpha_1)$ d'où

$$\frac{\partial \left\langle \tilde{\ell}_1^2 \right\rangle}{\partial t} \approx 2D + \frac{v}{\alpha_0\alpha_1} \left\langle \tilde{\ell}_1^2 \right\rangle , \quad (9.28)$$

soit $\left(\left\langle \tilde{\ell}_1^2 \right\rangle (0) = 0 \right)$

$$\left\langle \tilde{\ell}_1^2 \right\rangle \approx \frac{2D\alpha_0\alpha_1}{v} \left(-1 + \exp \left(\frac{vt}{\alpha_0\alpha_1} \right) \right) \quad (9.29)$$

et, en effectuant un développement limité

$$\sqrt{\left\langle \tilde{\ell}_1^2 \right\rangle} \approx \sqrt{2Dt} \left(1 + \frac{vt}{4\alpha_0\alpha_1} \right) . \quad (9.30)$$

La croissance (cf. figure 9.4) a au départ un comportement diffusif ($\sqrt{\langle \tilde{\ell}_1^2 \rangle} \approx \sqrt{2Dt}$) correspondant à la croissance compétitive des deux aiguilles, jusqu'à un temps $t_{dif} \approx \alpha_0 \alpha_1 / v$ où s'établit le régime de migration, correspondant à la croissance d'une seule des aiguilles.

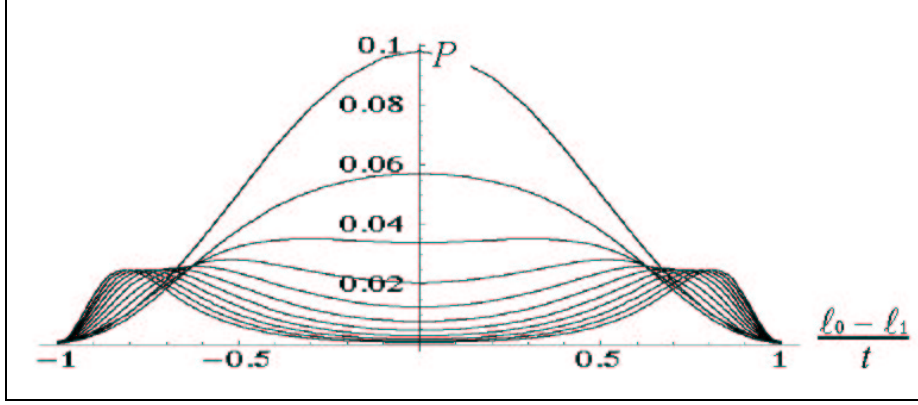


FIG. 9.4 – probabilité des différents états possibles du système de 2 aiguilles au cours du temps

Le cas limite, $\alpha_0 \ll 1$

Le développement au premier ordre en α_0 des expressions (9.14) et (9.21) conduit à la relation implicite de $\mathcal{U}(\tilde{\ell}_1 / \alpha_0)$

$$\frac{\tilde{\ell}_1}{\alpha_0} = 2w + \frac{1}{2} \sinh(4w) ; \mathcal{U} = \tanh(w) \quad (9.31)$$

dont le graphe a également une forme en tangente hyperbolique.

Quant aux probabilités de collage, elles sont données par les relations

$$p_1(\tilde{\ell}_1) = \frac{1}{1 + e^{-2w}} ; p_2(\tilde{\ell}_1) = \frac{1}{1 + e^{2w}} , \quad (9.32)$$

soit dans la limite $\tilde{\ell}_1 \ll 1$

$$p_1(\tilde{\ell}_1) = \frac{1}{2} + \frac{\tilde{\ell}_1}{8\alpha_0} ; p_2(\tilde{\ell}_1) = \frac{1}{2} - \frac{\tilde{\ell}_1}{8\alpha_0} . \quad (9.33)$$

La différence de probabilités est proportionnelle à la différence de longueur $\tilde{\ell}_1$ et inversement proportionnelle à la distance entre aiguilles α_0 . Si \mathfrak{L} est la taille du système, x la distance entre aiguilles et \tilde{y}_1 la demi-différence de longueur $\tilde{y}_1 = \tilde{\ell}_1 \mathfrak{L} / 2\pi$

$$p_1(\tilde{y}_1) = \frac{1}{2} + \frac{\pi \tilde{y}_1}{8x}; \quad p_2(\tilde{y}_1) = \frac{1}{2} - \frac{\pi \tilde{y}_1}{8x} \quad (9.34)$$

Dans l'approximation linéaire, l'écrantage entre aiguilles est en $1/x$, et donc différent de l'écrantage en présence de n aiguilles. Cette remarque confirme la nécessité de travailler en modes et non en sites (c'est-à-dire sur les $\tilde{\ell}_k$ et non les ℓ_j).

Chapitre 10

Croissance de n aiguilles

10.1 Introduction

On se place maintenant dans le cas de n aiguilles équidistantes, alors $\vec{\alpha} = \frac{2}{n}\{1, 1, \dots, 1\}$. L'idée est d'appliquer le schéma d'itération proposé 8.1 pour obtenir les probabilités individuelles de croissance des aiguilles puis en déduire l'équation de Fokker-Planck sur la probabilité $P(\vec{L}, t)$ d'avoir l'état \vec{L} à l'instant t , où $\vec{L} = \{\ell_i\}_{0 \leq i \leq n-1}$.

Pour étudier une instabilité de croissance, il faut raisonner en termes de modes et non de sites, il est donc opportun de se plonger dans l'espace de Fourier. A un état déterminé par la connaissance des n longueurs ℓ_i des aiguilles se substitue la connaissance des n modes $\tilde{\ell}_i$ (pour toutes les grandeurs dans l'espace de Fourier on surmonte la grandeur associée dans l'espace normal d'un tilde). On sait déjà que le mode fondamental $\tilde{\ell}_0$ est nul d'après la relation (8.11), et la réduction du problème dans un espace de dimension $n - 1$, en supprimant le premier mode, permettra d'inverser la relation (8.21)

10.2 Equations dans l'espace de Fourier_____

10.2.1 Définition de la *Transformée de Fourier discrète* (TFD)

Pour un vecteur \vec{V} quelconque, on considère la transformation

$$\vec{\tilde{V}} = \mathbf{F} \cdot \vec{V} \quad (10.1)$$

où ($\mathbf{i} = \sqrt{-1}$) et

$$\mathbf{F} = \left\{ \frac{1}{n} \exp \left(\frac{2\pi \mathbf{i} j h}{n} \right) \right\}_{0 \leq j, h \leq n-1}. \quad (10.2)$$

Alors

$$\vec{V} = \mathbf{F}^{-1} \vec{\tilde{V}} \quad (10.3)$$

avec

$$\mathbf{F}^{-1} = \left\{ \exp \left(-\frac{2\pi \mathbf{i} j h}{n} \right) \right\}_{0 \leq j, h \leq n-1}. \quad (10.4)$$

10.2.2 Réduction de la dimension de l'espace

Pour inverser la relation (8.21), l'idée est donc de se plonger dans un espace de dimension $n - 1$, en supprimant la première composante. On note avec l'indice r tout vecteur ayant ses composantes entre 1 et $n - 1$, ou toute matrice rectangulaire $\{n - 1, n\}$ ou $\{n, n - 1\}$ faisant passer des composantes réduites aux n composantes et réciproquement.

Ainsi, par exemple, on note les matrices rectangulaires

$$\mathbf{F}_r = \left\{ \frac{1}{n} \exp \left(\frac{2\pi \mathbf{i} j h}{n} \right) \right\}_{1 \leq j \leq n-1, 0 \leq h \leq n-1} \quad (10.5)$$

et

$$(\mathbf{F}^{-1})_r = \left\{ \exp \left(-\frac{2\pi \mathbf{i} j h}{n} \right) \right\}_{0 \leq j \leq n-1, 1 \leq h \leq n-1}. \quad (10.6)$$

Le produit de ces matrices donnant

$$(\mathbf{F}^{-1})_r \cdot \mathbf{F}_r = \mathbf{1} - (1/n)\mathbf{O} \quad (10.7)$$

et

$$\mathbf{F}_r.(\mathbf{F}^{-1})_r = \mathbf{1}_r .$$

Ceci permet d'écrire (8.21) sous la forme

$$\overrightarrow{\delta L} = -\frac{1}{n} (\mathbf{F}^{-1})_r. \mathbf{F}_r. \mathbf{C}. \overrightarrow{\delta \theta} . \quad (10.8)$$

On pose ensuite

$$\overrightarrow{\widetilde{\delta \theta}} = \mathbf{F}. \overrightarrow{\delta \theta} , \quad (10.9)$$

soit, par blocs, en notant ${}^t \overrightarrow{1} = \{1, 1, \dots, 1\}$

$$\begin{pmatrix} \widetilde{\delta \theta}_0 \\ \overrightarrow{\widetilde{\delta \theta}_r} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (1/n) {}^t \overrightarrow{1} \\ \mathbf{F}_r \end{pmatrix} . \overrightarrow{\delta \theta} . \quad (10.10)$$

La composante uniforme $\widetilde{\delta \theta}_0$ n'intervient pas dans la relation (8.27) à cause de la condition (8.13) : elle correspond à un accroissement $\delta \vartheta \left(\equiv \widetilde{\delta \theta}_0 \right)$ des angles θ . À cause de l'invariance par rotation on doit aussi imposer la condition $\widetilde{\delta \varphi}_0 \equiv \widetilde{\delta \theta}_0$. Mais cette condition est automatiquement satisfaite avec la relation (8.23).

D'où

$$\overrightarrow{\widetilde{\delta \theta}_r} = \mathbf{F}_r. \overrightarrow{\delta \theta} \quad (10.11)$$

et la transformée inverse donne avec (10.7)

$$(\mathbf{F}^{-1})_r. \overrightarrow{\widetilde{\delta \theta}_r} = (\mathbf{F}^{-1})_r. \mathbf{F}_r. \overrightarrow{\delta \theta} = \overrightarrow{\delta \theta} - \widetilde{\delta \theta}_0 \overrightarrow{1} . \quad (10.12)$$

Dans la suite, on choisit $\widetilde{\delta \theta}_0 = 0$. D'où

$$(\mathbf{F}^{-1})_r. \overrightarrow{\widetilde{\delta \theta}_r} = \overrightarrow{\delta \theta} . \quad (10.13)$$

L'équation (10.8) (ou (8.21)) s'écrit alors après transformation de Fourier :

$$\mathbf{F}_r. \overrightarrow{\delta L} = -\frac{1}{n} \widetilde{\mathbf{C}}_r. \overrightarrow{\widetilde{\delta \theta}_r} \quad (10.14)$$

avec,

$$\widetilde{\mathbf{C}}_r = \mathbf{F}_r. \mathbf{C}. (\mathbf{F}^{-1})_r \quad (10.15)$$

La matrice réduite $\tilde{\mathbf{C}}_r$ a l'avantage d'être maintenant inversible. On obtient ainsi la variation des θ en fonction des $\delta\ell_i$:

$$\vec{\delta\theta} = -n (\mathbf{F}^{-1})_r.(\tilde{\mathbf{C}}_r)^{-1}\mathbf{F}_r.\vec{\delta L} \quad (10.16)$$

On a par ailleurs la relation,

$$\begin{pmatrix} \tilde{\delta\ell}_0 \\ \vec{\delta L}_r \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (1/n)^t \vec{1} \\ \mathbf{F}_r \end{pmatrix} . \vec{\delta L} \quad (10.17)$$

où l'on vérifie que $\tilde{\delta\ell}_0$ n'intervient pas dans (10.16). On peut donc bien ne s'intéresser qu'à la composante réduite et choisir $\tilde{\delta\ell}_0 = 0$. et avoir :

$$\vec{\delta L}_r = \mathbf{F}_r.\vec{\delta L} , \quad (10.18)$$

Par exemple, la condition $\tilde{\delta\ell}_0 = 0$ sera imposée en retranchant $\delta\ell/n$ pour tous les i lors de l'ajout d'une particule (ici en j) :

$$\vec{\delta L}[j] = {}^t\{-1, -1, \dots, j(n-1), \dots, -1, -1\} \delta\ell/n \quad (10.19)$$

Soit dans l'espace de Fourier,

$$\vec{\delta L}[j] = \delta\ell/n \left\{ -\delta_{h,0} + \exp\left(-\frac{2\pi i j h}{n}\right) \right\}_{0 \leq h \leq n-1} \quad (10.20)$$

et pour la partie réduite,

$$\vec{\delta L}_r[j] = \delta\ell/n \left\{ \exp\left(-\frac{2\pi i j h}{n}\right) \right\}_{1 \leq h \leq n-1} \quad (10.21)$$

10.2.3 Conditions initiales

Dans le cas présent et quand toutes les longueurs d'aiguilles sont égales, on a initialement des angles ϕ_i et θ_j aussi régulièrement espacés, c'est-à-dire ($0 \leq i, j \leq n-1$) :

$$\phi_i(0) = \frac{2\pi}{n}i \text{ et } \theta_j(0) = \frac{2\pi}{n}j - \frac{\pi}{n} \quad (10.22)$$

$$\phi_i(0) - \theta_j(0) = \frac{2\pi}{n} (i - j) + \frac{\pi}{n} \quad (10.23)$$

Alors :

$$\mathbf{C}(0) = \left\{ \cot \left[\frac{\pi}{n} (i - j) + \frac{\pi}{2n} \right] \right\}_{i,j} \quad (10.24)$$

et :

$$\tilde{\mathbf{C}}(0) = \text{Diag} \left\{ (1 - \delta_{j0}) n \exp \left[i\pi \left(\frac{1}{2} - \frac{j}{n} \right) \right] \right\}_{(0 \leq j \leq n-1)} \quad (10.25)$$

les matrices $\tilde{\mathbf{C}}$ et $\tilde{\mathbf{D}}$ sont alors diagonales. Si on s'éloigne peu de cette situation, on aura des matrices où les éléments significatifs seront au voisinage de la diagonale.

10.3 Equation de Fokker-Planck

On veut obtenir, comme dans le cas à 2 aiguilles une équation de Fokker-Planck sur la probabilité de chaque état possible du système à l'instant t . Cette fois-ci un état possible est \vec{L} , où de manière univoque \vec{L}_r , puisque chaque ajout de particule laisse la moyenne des aiguilles nulle ($\delta\ell_0 = 0$). On note $P(\vec{L}_r, t)$ cette probabilité d'avoir le mode \vec{L}_r , avec $\vec{L}_r = \{\tilde{\ell}_i\}_{1 \leq i \leq n-1} = \mathbf{F}_r \cdot \vec{L}$. La probabilité individuelle d'ajouter une particule de taille $\delta\ell$ sur l'aiguille h est notée $p_h(\vec{L}_r)$. Cette probabilité individuelle peut être exprimée en fonction des modes

$$p_h(\vec{L}_r) = \sum_k (\mathbf{F}_r^{-1})_{hk} p_k(\vec{L}_r)$$

où $p_k(\vec{L}_r)$ est la probabilité individuelle d'ajouter $\vec{\delta L}_r[k] = \sum_h (\mathbf{F}_r)_{kh} \vec{\delta L}[h]$ à \vec{L}_r . Cela mène à l'équation de Fokker-Planck, généralisation de l'équation (9.19)

$$\begin{aligned} \frac{\partial P(\vec{L}_r, t)}{\partial t} &= -\frac{\delta\ell}{\delta t} \sum_{\tilde{k}=1}^{n-1} \frac{\partial}{\partial \tilde{\ell}_k} \left[p_{\tilde{k}}(\vec{L}_r) P(\vec{L}_r, t) \right] \\ &\quad + \frac{\delta\ell^2}{2n^2\delta t} \sum_{k'=1}^{n-1} \frac{\partial^2 P(\vec{L}_r, t)}{\partial \tilde{\ell}_{k'} \partial \tilde{\ell}_{-k'}} \end{aligned}$$

(avec $\tilde{\ell}_{-k} \equiv \tilde{\ell}_{n-k} = \tilde{\ell}_k^*$, k étant défini modulo n). Toute la difficulté est de déterminer maintenant $p_{\tilde{k}} \left(\vec{\tilde{L}}_r \right)$. Pour $n > 2$, l'approche la plus simple est de considérer l'approximation linéaire, qui donne déjà l'instabilité laplacienne de la croissance initiale.

10.3.1 Evolution des probabilités individuelles

Avec la probabilité $p_i \left(\vec{\tilde{L}}_r \right)$ on ajoute à l'instant t une particule de taille $\delta\ell$ sur l'aiguille i . Il s'en suit les perturbations $\vec{\delta\tilde{L}}[i]$ des longueurs. Les variations d'angles associées sont :

$$\vec{\delta\theta}_r[i] = -n (\tilde{\mathbf{C}}_r)^{-1} \vec{\delta\tilde{L}}_r[i] \quad (10.26)$$

$$\vec{\delta\theta}[i] = -n (\mathbf{F}^{-1})_r. (\tilde{\mathbf{C}}_r)^{-1} \mathbf{F}_r. \vec{\delta\tilde{L}}[i] \quad (10.27)$$

et

$$\vec{\delta\varphi}[i] = \left\{ \frac{\left\{ \mathbf{D}. \vec{\delta\theta}[i] \right\}_h}{\left\{ \mathbf{D}. \vec{1} \right\}_h} \right\}. \quad (10.28)$$

Cette perturbation des angles modifie les matrices \mathbf{C} et \mathbf{D} :

$$\delta\mathbf{C} = \left\{ -\frac{1}{2} (\delta\phi_i - \delta\theta_j) d_{ij} \right\}_{0 \leq i, j \leq n-1}, \quad (10.29)$$

et

$$\delta\mathbf{D} = \{2c_{ij} \delta c_{ij}\}_{0 \leq i, j \leq n-1}, \quad (10.30)$$

d'où les perturbations correspondante des p_i , données par l'équation (8.25) où $\mathbf{D}(t + \delta t) = \mathbf{D}(t) + \delta\mathbf{D}(t)$ soit, avec l'équation (8.26),

$$p_i(t + \delta t) = p_i(t) - \frac{\delta D_i}{2D_i^{3/2} \sum_j D_j^{-1/2}} + \frac{D_i^{-1/2}}{\left(\sum_j D_j^{-1/2} \right)^2} \sum_h \frac{\delta D_h}{2D_h^{3/2}}. \quad (10.31)$$

10.3.2 Linéarisation des probabilités

On se propose de regarder l'instabilité en régime linéaire d'une petite perturbation de la distribution uniforme. On se place suffisamment près de l'état initial, pour pouvoir linéariser entre l'état initial et tout état considéré ultérieurement.

Des expressions (10.27) et (10.28), on peut calculer $\vec{\delta\theta}(0)$ et $\vec{\delta\varphi}(0)$ correspondant à la variation $\vec{\delta L}(0)$, en ajoutant par exemple la particule sur l'aiguille h . Ainsi, si une particule de taille $\delta\ell$ est attachée sur l'aiguille h d'un peigne uniforme, alors la probabilité individuelle de collage de la prochaine particule sur l'aiguille i est, d'après l'équation (10.48), $(p_i(t=0) = \frac{1}{n}, \left\{ \mathbf{D} \cdot \vec{1} \right\}_j = D_j$, et $\sum_j D_j^{-1/2} = 1$)

$$p_i = \frac{1}{n} - \frac{\delta D_i(0)}{2n^3} + \frac{1}{2n^4} \sum_{i,j} \delta \mathbf{D}(0)_{i,j} \quad (10.32)$$

La probabilité individuelle de croissance $p_i[h]$ de l'aiguille i , alors qu'une particule a déjà été ajouté sur l'aiguille h est

$$p_i[h] = \frac{\delta_{ih}}{n} + \delta\ell \left(\frac{(n+1)(n-1)}{6n^2} \delta_{ih} - \frac{\csc^2((i-h)\pi/n)}{2n^2} (1 - \delta_{ih}) \right) \quad (10.33)$$

où δ_{ih} est le symbole de Kronecker symbol. Comme attendu, l'aiguille h , la plus grande aiguille, écrante les autres.

10.4 Equation de Fokker-Planck du peigne linéarisé

10.4.1 Dans l'espace direct

On note $P_{lin}(\vec{L}, t)$ la probabilité linéarisée de trouver un état $\vec{L} = {}^t\{\ell_0, \ell_1, \dots, \ell_h, \dots, \ell_{n-1}\}$ à l'instant t . L'hypothèse de linéarisation consiste à supposer que les différences entre les longueurs ℓ_i des aiguilles sont suffisamment petites pour qu'aucune aiguille ne soit complètement écrantée.

Dans cette approximation, pour un état quelconque \vec{L} , les probabilités individuelles de croissance des aiguilles, notées $p^j[\ell_h]$, peuvent être déduites de $p_j[h]$ en remplaçant $\delta\ell$ par ℓ_h . Ainsi, si entre t et $t + \delta t$, une particule de taille

$\delta\ell$ se colle, alors pour chaque état \vec{L} possible à $t + \delta t$, il y avait à l'instant t les n états possibles suivants ($0 \leq h \leq n-1$) :

$$\vec{L}'[h] = \vec{L} - \delta\vec{L}[h]$$

soit

$$\vec{L}'[h] = {}^t\{\ell_0 + \frac{\delta\ell}{n}, \ell_1 + \frac{\delta\ell}{n}, \dots, \ell_h - \delta\ell + \frac{\delta\ell}{n}, \dots, \ell_{n-1} + \frac{\delta\ell}{n}\}.$$

Chacune de ces transitions étant assortie d'une probabilité individuelle $p^h[\ell'_j]$, on obtient la relation suivante entre les probabilités d'états

$$P_{lin}(\vec{L}, t + \delta t) = \sum_{h=0}^{n-1} \sum_{j=0}^{n-1} p^h[\ell'_j] P_{lin}(\vec{L}'[h], t). \quad (10.34)$$

En conclusion, on obtient en introduisant l'expression de la probabilité individuelle 10.33 dans l'équation 10.34

$$\begin{aligned} P_{lin}(\vec{L}, t + \delta t) &= \frac{1}{n} \sum_{h=0}^{n-1} P_{lin}(\vec{L}'[h], t) + \\ &\quad \frac{1}{2n^2} \sum_{h=0}^{n-1} \sum_{j=0, j \neq h}^{n-1} (\ell'_h - \ell'_j) \csc^2 \left((h-j) \frac{\pi}{n} \right) P_{lin}(\vec{L}'[h], t) \end{aligned} \quad (10.35)$$

10.4.2 Dans l'espace réciproque

Après transformation de Fourier, l'équation (10.35) s'écrit

$$\begin{aligned} P_{lin}(\vec{\widetilde{L}}_r, t + \delta t) &= \sum_{h=0}^{n-1} \left(\frac{1}{n} - \frac{n^2 - 1}{6n^2} \delta\ell \right. \\ &\quad \left. + \sum_{k=1}^{n-1} e^{-\frac{2\pi i}{n} h k} \frac{k}{n} \left(1 - \frac{k}{n} \right) \widetilde{\ell}_k \right) P_{lin}(\vec{\widetilde{L}}_r - \vec{\widetilde{\delta L}}_r[h], t) \end{aligned} \quad (10.36)$$

où l'on a utilisé la relation

$$\sum_{j \neq 0} e^{-\frac{2\pi i}{n} j k} \csc^2 \left(\frac{j\pi}{n} \right) = \frac{n^2 - 6kn + 6k^2 - 1}{3} \quad (10.37)$$

Pour obtenir une équation de Fokker-Planck, nous procédons à un développement de Taylor au second ordre de l'équation (10.36) par rapport aux $\vec{\delta L_r}[h]$

$$\begin{aligned} \frac{\partial P_{lin}(\vec{L}_r, t)}{\partial t} &= -\frac{\delta \ell}{\delta t} \sum_{k=1}^{n-1} \frac{\partial}{\partial \tilde{\ell}_k} \left[\frac{k}{n} \left(1 - \frac{k}{n} \right) \tilde{\ell}_k P_{lin}(\vec{L}_r, t) \right] \\ &\quad + \frac{\delta \ell^2}{2n^2 \delta t} \sum_{k'=1}^{n-1} \frac{\partial^2 P_{lin}(\vec{L}_r, t)}{\partial \tilde{\ell}_{k'} \partial \tilde{\ell}_{-k'}} \end{aligned} \quad (10.38)$$

où l'on remarquera que $\tilde{\ell}_{-k} \equiv \tilde{\ell}_{n-k}$.

On remarque alors la forme remarquable de la probabilité individuelle $p_{\tilde{k}}[\tilde{h}]$ de collage dans le mode \tilde{k} , alors qu'une particule de taille $\delta \ell$ a déjà été ajoutée dans le mode \tilde{h}

$$p_{\tilde{k}}[\tilde{h}] = \frac{\delta_{\tilde{k}0}}{n} + \delta_{\tilde{k}\tilde{h}} \lambda_{\tilde{k}} \delta \ell \quad ; \quad \lambda_{\tilde{k}} = \frac{\tilde{k}}{n} \left(1 - \frac{\tilde{k}}{n} \right) \quad (10.39)$$

Lorsque $n = 2$, nous retrouvons la forme linéarisée de 9.23 avec $\alpha_0 = \alpha_1 = 1$, et $\mathcal{U}(\tilde{\ell}_1) \sim \tilde{\ell}_1/2$ de l'équation 9.3.

10.4.3 Discussion préliminaire de l'équation de Fokker-Planck

L'équation (10.38) présente deux termes :

1. le premier terme est un terme de type migration, correspondant à une vitesse de croissance v . A la fin du régime linéaire, on attend un écrantage exponentiel, similaire à $\mathcal{U}(\tilde{\ell}_1)$ du cas à deux aiguilles. Il est remarquable d'obtenir le facteur $k/n (1 - k/n) \tilde{\ell}_k$. Ainsi, en partant d'une situation où tous les modes k ont le même poids $\tilde{\ell}_k \equiv \tilde{\ell}$, alors en raison du coefficient $k/n (1 - k/n)$, le mode $k_{\max} = n/2$ domine progressivement, puisqu'il a la plus grande probabilité de croissance. A cause de l'écrantage, la plupart des autres modes disparaissent, et le système tend vers un ensemble de $n/2$ aiguilles : on peut ainsi construire un scénario de croissance hiérarchique fait d'une succession de doubléments de période ;
2. le second terme rend compte du couplage entre les modes k et $n - k$.

10.4.4 Corrélation entre les modes et fluctuations d'un mode q , dans le régime initial

Dans le cas à n aiguilles, on peut non seulement calculer la fluctuation d'un mode q (comme nous l'avons fait dans le cas à deux aiguilles), mais également calculer la corrélation entre deux modes q_1 et q_2

$$\left\langle \tilde{\ell}_{q_1} \tilde{\ell}_{q_2} \right\rangle (t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{\ell}_{q_1} \tilde{\ell}_{q_2} P(\vec{L}_r, t) d\vec{L}_r . \quad (10.40)$$

que l'on intègre par parties en utilisant (10.38)

$$\begin{aligned} \partial_t \left\langle \tilde{\ell}_{q_1} \tilde{\ell}_{q_2} \right\rangle \Big|_{lin} \Big|_{q_1 \neq q_2} &= \frac{\delta \ell}{\delta t} \left(\frac{q_1}{n} \left(1 - \frac{q_1}{n} \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{q_2}{n} \left(1 - \frac{q_2}{n} \right) \right) \left\langle \tilde{\ell}_{q_1} \tilde{\ell}_{q_2} \right\rangle \\ &\quad + \frac{\delta \ell^2}{2n^2 \delta t} \delta_{q_1+q_2,0} + \frac{\delta \ell^2}{2n \delta t} (1 - \delta_{q_1+q_2,0}) . \end{aligned} \quad (10.41)$$

dont la solution

$$\left\langle \tilde{\ell}_{q_1} \tilde{\ell}_{q_2} \right\rangle \Big|_{lin} = \frac{D_1 \delta_{q_1+q_2,0} + D_2 (1 - \delta_{q_1+q_2,0})}{v_{eff}(q_1, q_2)} [\exp(v_{eff}(q_1, q_2)t) - 1] \quad (10.42)$$

souligne l'existence de vitesse effective dépendant du couple de modes (q_1, q_2) considéré

$$v_{eff}(q_1, q_2) = \frac{\delta \ell}{\delta t} \left(\frac{q_1}{n} \left(1 - \frac{q_1}{n} \right) + \frac{q_2}{n} \left(1 - \frac{q_2}{n} \right) \right) . \quad (10.43)$$

Les fluctuations d'un mode q peuvent aussi être calculées à partir de l'équation (10.38)

$$\begin{aligned} \partial_t \left\langle \tilde{\ell}_q^2 \right\rangle \Big|_{lin} &= \frac{2\delta \ell}{\delta t} \frac{q}{n} \left(1 - \frac{q}{n} \right) \left\langle \tilde{\ell}_q^2 \right\rangle + \\ &\quad + \frac{\delta \ell^2}{n^2 \delta t} \delta_{q,n/2} + \frac{\delta \ell^2}{n \delta t} (1 - \delta_{q,n/2}) . \end{aligned} \quad (10.44)$$

qui admet une solution similaire au cas à deux aiguilles, avec pour vitesse effective $v_{eff}(q, q)$

$$\left\langle \tilde{\ell}_q^2 \right\rangle \Big|_{lin} = \frac{2D_1 \delta_{q,n/2} + 2D_2 (1 - \delta_{q,n/2})}{v_{eff}(q, q)} [\exp(v_{eff}(q, q)t) - 1] \quad (10.45)$$

et montre que le mode $q = n/2$ croît le plus vite. Nous avons noté

$$D_1 = \frac{\delta \ell^2}{2n^2 \delta t} \text{ et } D_2 = \frac{\delta \ell^2}{2n \delta t} \quad (10.46)$$

10.4.5 Distribution des aiguilles

Temps d'écrantage

En étudiant un système de deux aiguilles périodique avec une distribution initiale $\tilde{\ell}_1(t=0) = \Delta_0/2$, Krug et al. [?] ont suggéré en utilisant des arguments d'échelle que le temps d'écrantage t^* entre les deux régimes vérifie $t^* \sim a \ln(a/\Delta_0)$, où a est distance entre les aiguilles. Dans notre cas $a = 2\pi/n$ et toutes les lois d'échelles ne vont dépendre que du rapport $\delta \ell/a = n\delta \ell/(2\pi)$. Pour déterminer le temps d'écrantage, nous choisissons un réel positif quelconque ℓ_{crit} de l'ordre de la distance entre les aiguilles $2\pi/n$ et on définit le temps d'arrêt t_{crit}

$$t_{crit} = \inf \left\{ t \geq 0, \left| \vec{L}_r \right| = \ell_{crit} = \frac{\alpha}{n} \right\} \quad (10.47)$$

où $|\cdot|$ est la norme euclidienne standard dans \mathbb{C}^{n-1} : $\left| \vec{L}_r \right|^2 = \sum_{k=1}^{n-1} \left| \tilde{\ell}_k \right|^2$. Si n est pair, alors on introduit $X_k = \text{Re} \left(\tilde{\ell}_k \right)_{k \leq n/2}$, $X_{n-k} = \text{Im} \left(\tilde{\ell}_k \right)_{k < n/2}$. Dans le régime linéaire, \vec{X} est solution d'une équation similaire à (10.38), ou de manière équivalente solution d'un système d'équations différentielles stochastiques et indépendantes

$$dX_k(t) = v \lambda_k X_k(t) dt + \sqrt{D_n} dW_k(t) \quad (10.48)$$

où \vec{W} est un mouvement brownien à $(n-1)$ dimensions. Quand $n \gg 1$ et $n\delta \ell \ll 1$, on obtient

$$t_{crit} = \frac{\delta t}{\delta \ell} (2 \ln M + \ln(\ln M) - \ln \pi + o(1)) \quad (10.49)$$

où $M = \alpha^2/(n\delta \ell)$. Nous obtenons alors la distribution des états \vec{L} au temps t_{crit} , grâce à la transformée de Fourier de (10.42) ($\vec{\ell} = 0$)

$$\langle \ell_j \ell_{j+j'} \rangle_{lin} = \frac{\ell_{crit}^2}{n^2} (-1)^{j'} \exp \left(-\frac{\pi^2 j'^2}{4 \ln n} \right). \quad (10.50)$$

On observe la croissance d'une modulation périodique avec doublement de période, caractérisée par le facteur $(-1)^{j'}$, à laquelle on superpose une modulation aléatoire de largeur $\sqrt{\ln n}$. Ainsi, t_{crit} peut être considéré comme le temps de *crossover* $t^*(n)$ entre les régimes linéaire et non-linéaire.

Loi d'échelle de Krug

Pour construire une loi d'échelle sur la densité d'aiguilles $\rho(y)$ en fonction de la hauteur y , on considère un scénario de croissance par extinctions successives de la moitié des aiguilles. Ainsi après la p -ième extinction, la distribution d'aiguilles est

$$\rho(y) = \frac{n}{2^p}$$

Par ailleurs,

$$y(p) \simeq \frac{\delta \ell}{\delta t} \left(\frac{1}{n} t^*(n) + \frac{2}{n} t^*\left(\frac{n}{2}\right) + \dots + \frac{2^p}{n} t^*\left(\frac{n}{2^p}\right) \right)$$

et, en utilisant (10.49), on obtient pour $\rho \ll n$

$$y(\rho) \sim \frac{1}{\rho} \left(\ln \rho + \frac{1}{2} \ln(\ln \rho) \right)$$

soit finalement

$$\boxed{\rho(y) \sim \frac{1}{y} \left(\ln y - \frac{1}{2} \ln(\ln y) \right)} \quad (10.51)$$

Cette loi d'échelle est en accord avec celle obtenue par Krug *et al.* [1], en utilisant des considérations heuristiques et des calculs numériques.

Régime non-linéaire

On cherche à déterminer comment s'écrit l'équation de Fokker-Planck (10.38) quand le mode dominant $k = n/2$ atteint le régime non-linéaire. L'équa-

tion de Fokker-Planck couplant non-linéairement les modes n et $n/2$ est

$$\begin{aligned} \frac{\partial P(\vec{\tilde{L}}_r, t)}{\partial t} = & -\frac{\delta\ell}{\delta t} \left\{ \frac{\partial}{\partial \tilde{\ell}_{n/2}} \left[\tanh\left(\frac{n\tilde{\ell}_{n/2}}{4}\right) P(\vec{\tilde{L}}_r, t) \right] - \right. \\ & \left. - \sum_{k \neq \frac{n}{2}} \frac{\partial}{\partial \tilde{\ell}_k} \left[\left(b_k(\tilde{\ell}_{\frac{n}{2}}) \tilde{\ell}_k + c_k(\tilde{\ell}_{\frac{n}{2}}) \tilde{\ell}_{k+\frac{n}{2}} \right) P(\vec{\tilde{L}}_r, t) \right] \right\} \\ & + \frac{\delta\ell^2}{2n^2\delta t} \sum_{k'=1}^{n-1} \frac{\partial^2 P(\vec{\tilde{L}}_r, t)}{\partial \tilde{\ell}_{k'} \partial \tilde{\ell}_{-k'}} \end{aligned} \quad (10.52)$$

où b_k et c_k déterminés explicitement.

Dans la limite $\tilde{\ell}_{n/2} \rightarrow 0$, $b_k[0] = \lambda_k$ et $c_k[0] = 0$ et l'on retrouve l'équation (10.38); dans la limite $\tilde{\ell}_{n/2} \rightarrow \infty$ cette équation se réduit à quatre équations équivalentes similaires à l'équation (10.38) que l'on obtiendrait pour $n/2$ aiguilles. Quand $n = 2$, on retrouve l'équation (9.23) avec $\alpha_0 = \alpha_1$. L'équation (10.52) donne une idée de la structure que l'on peut attendre de l'équation de Fokker-Planck dans le régime non-linéaire.

Bibliographie

- [1] J. Krug, K. Kassner, P. Meakin, and F. Family, Europhys. Lett. **27**, 527 (1993).

Chapitre 11

Conclusions

Dans le domaine de l'étude théorique de la diffusion limitée par l'agrégation par le formalisme de la transformation conforme, nous avons proposé une nouvelle approche probabiliste, plus réaliste, de la croissance d'un ensemble de n aiguilles parallèles. Ainsi, en ajoutant à chaque pas de temps δt une particule de taille δL sur l'une des aiguilles, le système n'évolue plus de manière entièrement déterminée par le bruit initial [1], mais avec une probabilité $P(\vec{L}, t)$ d'être à l'instant t dans l'état $\vec{L} = (\ell_i)_{0 \leq i \leq n-1}$ où ℓ_i est la longueur de la i -ème aiguille : en particulier si à un instant donné une branche domine les autres, il demeure une certaine probabilité de voir une autre branche l'emporter finalement.

Nos objectifs étaient d'obtenir une équation de Fokker-Planck sur la probabilité $P(\vec{L}, t)$ ainsi que certaines grandeurs caractéristiques de la croissance comme les corrélations entre modes de croissance et retrouver la loi d'échelle sur la distribution des aiguilles [2].

Une première étude du cas simplifié de deux aiguilles permet de trouver, sans aucune approximation supplémentaire, l'équation de Fokker-Planck vérifiée par $P((\ell_0 - \ell_1)/2, t)$ ainsi que, numériquement, ses solutions. Nous vérifions alors que l'évolution d'un tel système, avec initialement des aiguilles de même hauteur, commence par un régime diffusif, correspondant à la compétition des deux aiguilles jusqu'à un temps caractéristique $\alpha_0(2\pi - \alpha_0)/v$ où α_0 est la distance entre les aiguilles et $v = \delta L/(2\delta L)$, auquel succède un régime de migration correspondant à la croissance de l'une des aiguilles à la vitesse v (cette vitesse est la moitié de vitesse à laquelle on pourrait naïvement

s'attendre, car la longueur moyenne des aiguilles $\ell_0 + \ell_1$ est maintenue à 0).

Dans le cas général de n aiguilles, nous devons faire deux simplifications : (i) les aiguilles sont supposées équidistantes et (ii) on suppose la différence entre les longueurs des aiguilles faibles devant la distance inter-aiguilles. On se place dans l'espace de Fourier — la probabilité recherchée étant maintenant $P(\vec{L}, t)$ où \vec{L} est le vecteur des modes $\tilde{\ell}_i$, ce qui permet d'obtenir une équation de Fokker-Planck, avec des termes de migration et des termes diffusifs. Ainsi, partant d'aiguilles identiques, après un régime de compétition initiale (régime diffusif), se développe de manière prépondérante le mode $k_{\max} = n/2$, grâce aux facteurs remarquables $k/n(1 - k/n)$ présents dans les termes de migration, ce qui correspond à un doublement de période. Après avoir défini et estimé le temps d'écrantage $t^*(n)$ à la transition entre les deux régimes, le second régime correspondant à la *disparition* de $n/2$ aiguilles, on suppose un scénario de croissance hiérarchique dont le p -ième événement est la transition de $n/2^{p-1}$ aiguilles à $n/2^p$, on obtient la distribution d'aiguilles $\rho(y)$ en fonction de la hauteur y

$$\rho(y) \sim \frac{1}{y} \left(\ln y - \frac{1}{2} \ln(\ln y) \right)$$

qui confirme la distribution proposée par Krug [2]. L'étape suivante à accomplir *serait* d'approfondir l'étude du régime non-linéaire.

En conclusion, nous avons proposé une approche originale de type Fokker-Planck pour la croissance limitée par la diffusion, et montré la pertinence d'un tel modèle, au moins dans le cas simplifié d'aiguilles parallèles.

Nous espérons avoir ouvert une nouvelle voie dans l'étude théorique de la croissance laplacienne.

Bibliographie

- [1] M. Adda Bedia, *Ph.D. thesis*, Paris VI University, 1994 (unpublished).
- [2] J. Krug, K. Kassner, P. Meakin, and F. Family, *Europhys. Lett.* **27**, 527 (1993).

Chapitre 12

Articles

Résumé

Le premier sujet d'étude est l'application des méthodes de dynamique de gaz sur réseau en champ moyen à l'électrochimie, en particulier à l'électrocristallisation.

Le présent modèle, issu de la physique statistique, utilise des équations cinétiques microscopiques en champ moyen, pour décrire l'évolution des *cinq espèces* en présence : métal, cation, anion, solvant et espèce électronique. En établissant ces équations à partir de considérations microscopiques, nous cherchons à modéliser la croissance de structures arborescentes sur la cathode, en tenant compte des effets d'anisotropie cristalline et de la mobilité des espèces, du potentiel appliqué et du taux de transfert électronique.

Pour valider le modèle numériquement, nous commençons par étudier des systèmes unidimensionnels simplifiés, puis montrons qu'il est possible d'obtenir des croissances arborescentes bidimensionnelles.

Le deuxième sujet est une approche analytique de la DLA dans un modèle plus limité de croissance d'aiguilles, par la méthode classique de transformation conforme. Le point nouveau est de modifier le modèle, en supposant que la croissance est *discrète* et *probabiliste*. Ceci permet d'obtenir une équation discrète de Fokker-Planck sur la probabilité de trouver au temps t une distribution donnée des longueurs d'aiguilles.

En supposant un scénario de croissance hiérarchique, avec doublements de période successifs, on retrouve analytiquement la distribution d'aiguilles en fonction de la hauteur, prévue numériquement par des études antérieures.

Abstract

The first part of this research is an attempt to describe the arborescent growth by electrodeposition with a mean field lattice-gas approach.

This growth model is developed based on statistical mechanics using mean field kinetic equations to describe the evolution of the five chemical species typically involved in these systems: the metal, cations, anions, a solvent and electrons. With these equations, established from microscopic theory, we aim to achieve arborescent growth on the cathode by including phenomena like crystal anisotropy effects, in addition to the mobility, applied voltage and electronic transfer rate parameters.

For numerical validation, this model was applied to simple unidimensional systems, and shown to produce arborescent growth in two dimensions.

The second part of this work involves an analytical approach to DLA for the simple case of parallel needle growth. With the established conformal mapping method, we apply a unique modification to the model by assuming that the growth is discrete and probabilistic. Thus, we derive a discrete Fokker-Planck equation for the probability of a given distribution of needle length over time.

Assuming a hierarchical growth, with successive period doubling, we analytically confirm the needle distribution as a function of the height, as obtained numerically by others.